

# **Zur Kalibrierung Kinetischer Monte-Carlo Simulationen durch Molekulardynamik**

Von der Fakultät für Physik  
der Universität Duisburg-Essen  
(Standort Duisburg)

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

**Ruslan Zinetullin**

aus Uljanowsk, Russland

Referent: Prof. Dr. D. E. Wolf

Korreferent: Prof. Dr. P. Kratzer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 2010



# Zusammenfassung der Arbeit

Diese Arbeit befasst sich mit der Kalibrierung des von uns entwickelten atomistischen Modells zur Beschreibung des Sinterns von Nanopartikeln. Dieses Modell wird in Form einer kinetischen Monte-Carlo (KMC) Simulation implementiert, welche die Oberflächendiffusion auf dreidimensionalen Partikeln mit der fcc-Gitterstruktur untersucht. Als Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen wurde das Lennard-Jones-Potential gewählt.

Im ersten Schritt der Kalibrierung werden geeignete Werte der Simulationsparameter bestimmt. Die Optimierung des Energieparameters erfolgt durch Analyse der Energiebarrieren einiger ausgewählter Diffusionspfade mit Hilfe einer Molekularstatiksimulation. Die Untersuchung einer Tracer-Diffusion auf (111) und auf (100) Oberflächen mit Hilfe einer Molekulardynamiksimulation (MD) zeigt, dass die effektive Versuchsfrequenz der Diffusion stark von der lokalen Atomumgebung abhängt.

Im zweiten Schritt findet ein direkter Vergleich zwischen KMC- und MD-Simulationen statt. Anhand des Verlaufs des Gyrationradius zylindrischer Partikel wird die KMC-Simulation genauer kalibriert. Die Untersuchungen finden bei drei unterschiedlichen Temperaturen und für zwei verschiedene Systemgrößen statt. Durch den Vergleich wird ersichtlich, dass die Prozessraten für einige Diffusionspfade in der KMC-Simulation künstlich verstärkt werden müssen, damit das Sinterverhalten dem einer MD-Simulation entspricht. Die gezielte Erhöhung der Versuchsfrequenzen für diese Diffusionspfade um einen konstanten Faktor erweist sich als ausreichend, um das Sinterverhalten einer MD-Simulation mit guter Genauigkeit zu reproduzieren.

Das Ergebnis der Kalibrierung ist ein überzeugender Konsens des Sinterverhaltens zwischen den KMC- und den MD-Simulationen. Die mittlere Abweichung des Gyrationradius über den gesamten Zeitverlauf für alle untersuchten Temperaturen beträgt lediglich 3.8%. Die sich abzeichnende Abhängigkeit der Versuchsfrequenz von Temperatur und Systemgröße bewirkt nur eine Skalierung der Zeitachse und betrifft nicht das Sinterverhalten. Unsere KMC-Simulation stellt somit eine gute und effiziente Alternative zu MD-Simulationen dar.



# Abstract

The main topic of this thesis is the calibration of the atomistic model developed within our group. This model describes the sintering of nanoparticles and is implemented via a kinetic Monte Carlo (KMC) simulation. The sintering particles are represented within a three-dimensional fcc structure and coalesce by surface diffusion of the atoms. The interaction between the atoms is described by a Lennard-Jones potential.

The first step in the calibration is the determination of plausible values for the simulation parameters. The optimization of the energy model parameter is carried out by analysing the energy barriers for a set of specific diffusion paths and is done within a molecular statics simulation. The investigation of tracer atom diffusion on (111) and (100) surfaces with molecular dynamics (MD) simulation shows the strong dependence of the attempt frequency on the local neighborhood of the diffusing atom.

The second step is the direct comparison of MD and KMC simulations. The time dependency of the sintering particles' radius of gyration is used to further finetune the KMC simulation. The simulations are performed for three different temperatures and two system sizes. The analysis shows that hopping rates of several processes in the KMC simulation have to be modified to achieve good agreement with the according MD curve. The selective amplification of these process rates by a constant factor is sufficient to nicely reproduce the sintering behavior of MD simulations.

The result of the calibration is a convincing agreement of the sintering behavior of nanoparticles between our KMC and traditional MD simulations. The average deviation of the radius of gyration amounts just to 3.8% throughout the entire time region for all studied temperatures. The slight dependence of the attempt frequency on temperature and the system's size results only in a variation of the time scale and does not change the sintering dynamics qualitatively. Our calibrated KMC simulation method can therefore be regarded as a good and efficient alternative to regular MD simulations.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung der Arbeit</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Diffusion der Atome . . . . .	4
1.2.1 Kontinuierliche Formulierung der Diffusion . . . . .	4
1.2.2 Atomistische Beschreibung der Diffusion . . . . .	5
1.3 Kinetische Monte-Carlo-Methode . . . . .	8
1.3.1 Die Monte-Carlo-Methode . . . . .	8
1.3.2 Kinetische Monte-Carlo-Methode . . . . .	11
1.3.3 Zeit in der KMC-Simulation . . . . .	13
1.4 Molekulardynamiksimulation . . . . .	15
1.4.1 Einführung . . . . .	15
1.4.2 Integrationsalgorithmen . . . . .	16
1.4.3 Die Randbedingungen . . . . .	18
1.4.4 Steuerung der Simulationstemperatur . . . . .	19
1.4.5 Nachbarschaftslisten . . . . .	21
<b>2 Das Modell</b>	<b>23</b>
2.1 Beschreibung des Modells . . . . .	23
2.2 Die Implementierungsdetails . . . . .	27
2.2.1 Wechselwirkungspotential . . . . .	27
2.2.2 Reduzierte Einheiten . . . . .	29
2.2.3 Kristallsymmetrie . . . . .	30

2.2.4	Die Gitterkonstante . . . . .	31
2.2.5	Die Bindungsenergie eines Atoms . . . . .	33
2.2.6	Verwaltung der Ratenliste . . . . .	34
2.2.7	Messgrößen . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Optimierung der Modellparameter</b>	<b>39</b>
3.1	Statische Energiebarrieren . . . . .	39
3.1.1	Motivation . . . . .	39
3.1.2	Beschreibung der Methode . . . . .	39
3.1.3	Implementierung . . . . .	42
3.1.4	Diffusionspfade über stabile Bindungsplätze . . . . .	44
3.1.5	Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze . . . . .	49
3.1.6	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	52
3.2	Bestimmung der Versuchsfrequenz . . . . .	56
3.2.1	Einführung . . . . .	56
3.2.2	Beschreibung der Methode . . . . .	57
3.2.3	Auswertung der Messdaten . . . . .	59
3.2.4	Diffusion auf einer (111) Oberfläche . . . . .	63
3.2.5	Diffusion auf der (100) Oberfläche . . . . .	65
3.2.6	Diskussion . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Kalibrierung des Modells mit MD</b>	<b>69</b>
4.1	Motivation . . . . .	69
4.2	Die Methoden . . . . .	71
4.2.1	Molekulardynamiksimulation . . . . .	71
4.2.2	Kinetische Monte-Carlo-Simulation . . . . .	73
4.2.3	Kalibrierung der Zeitachse . . . . .	74
4.3	Ergebnisse der MD-Simulationen . . . . .	75
4.3.1	Zylinder bei $T=0.30$ . . . . .	75
4.3.2	Zylinder bei $T=0.35$ . . . . .	77
4.3.3	Zylinder bei $T=0.40$ . . . . .	79
4.3.4	CNA-Analyse der inneren Struktur . . . . .	80
4.4	KMC-Simulationen . . . . .	82
4.4.1	Einfluss des Energieparameters $\Delta E$ . . . . .	83
4.4.2	Skalierung der „instabilen“ Aktivierungsenergien . . . . .	86
4.4.3	Eingrenzung der skalierten Prozesse . . . . .	91
4.4.4	Kalibrierung mittels der Versuchsfrequenz . . . . .	95
4.4.5	Überprüfung der kalibrierten Parameter . . . . .	98
4.4.6	Fazit . . . . .	99



<b>5</b>	<b>Untersuchung der Simulationsleistung</b>	<b>101</b>
5.1	Motivation . . . . .	101
5.2	Bewertung der einzelnen Routinen . . . . .	101
5.2.1	Einführung . . . . .	101
5.2.2	Analyse der Ratenliste . . . . .	102
5.2.3	Messungen . . . . .	103
5.3	Die KMC-Simulation . . . . .	105
5.3.1	Die Messmethode . . . . .	105
5.3.2	Skalierung der Rechenzeit mit der Systemgröße . . . . .	106
5.3.3	Temperaturabhängigkeit des Zeitinkrements . . . . .	108
5.3.4	Systemgrößenabhängigkeit des Zeitinkrements . . . . .	111
5.4	Fazit . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>129</b>
	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>131</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schnappschüsse des ITO-Pulvers während des Sintervorgangs .	3
1.2	Flussdiagramm des KMC-Algorithmus. . . . .	13
1.3	Flussdiagramm einer einfachen MD-Simulation. . . . .	16
1.4	Periodische Randbedingungen in der Simulation . . . . .	18
1.5	Verlet- und Linked-Cell-Methode zur effizienten Bestimmung der Nachbarschaftslisten . . . . .	22
2.1	Berechnung der Aktivierungsenergie $E_a$ für drei mögliche An- ordnungen der Bindungsenergien $E_b^i$ und $E_b^f$ . . . . .	25
2.2	Instabilität eines Bindungsplatzes mit nur zwei Nachbarn. . .	26
2.3	Verlauf des Lennard-Jones-Potentials . . . . .	28
2.4	Graphische Darstellung der Gitterstellen in einem fcc-Kristall.	30
2.5	Positionen der Nachbaratome in einem fcc-Gitter . . . . .	34
2.6	Hilfsstrukturen zur effizienten Suche nach einer zufälligen Rate.	35
3.1	Illustration der minimal energy path Methode. . . . .	40
3.2	Verlauf der Bindungsenergie auf den flachen Oberflächen . . .	44
3.3	Verlauf der Bindungsenergie für ein Testatom in einer Rille. .	45
3.4	Verlauf der Bindungsenergie entlang der Inselkante . . . . .	47
3.5	Verlauf der Bindungsenergie bei Desorption von der Stufenkante	47
3.6	Verlauf der Bindungsenergie bei Desorption aus der Stufe . . .	48
3.7	Bindungsenergie des Testatoms bei der Diffusion über eine Stufenkante. . . . .	50
3.8	Verlauf der Bindungsenergie beim Wechsel der Facetten . . . .	51
3.9	Energielandschaften für ein Testatom auf einer (111) bzw. (100) Oberfläche. . . . .	57
3.10	Abstand zwischen den nächsten Nachbarn in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	59
3.11	Mittlere quadratische Auslenkung des Traceratoms in einem Simulationslauf . . . . .	60
3.12	Aufteilung einer langen Trajektorie in kleinere Abschnitte. . .	61

3.13	Zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkung. . . . .	62
3.14	Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die (111) Oberfläche. . . . .	64
3.15	Vergleich der Trajektorien des Traceratoms bei tiefer (links) und hoher (rechts) Temperatur. . . . .	65
3.16	Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die (100) Oberfläche. . . . .	66
4.1	Kalibrierung der KMC-Simulation durch Vergleich mit einer MD-Simulation . . . . .	70
4.2	Verlauf des Gyrationradius für das Zylindersystem mit $L = 30$ und $R = 5$ bei $T = 0.30$ . . . . .	75
4.3	Änderung der Partikelform mit der Zeit in MD . . . . .	76
4.4	Verlauf des Gyrationradius eines Zylinders mit $L = 30$ und $R = 5$ bei $T = 0.35$ . . . . .	77
4.5	Entwicklung der Partikelform bei $T = 0.35$ in einer MD-Simulation . . . . .	78
4.6	Verlauf des Gyrationradius bei $T = 0.40$ in MD . . . . .	79
4.7	CNA-Analyse der Bulkatome . . . . .	81
4.8	Verlauf des Gyrationradius in einer KMC-Simulation bei $T = 0.40$ . . . . .	83
4.9	Die Partikelform in der KMC-Simulation mit $\Delta E = 0.40$ nach $t = 100000$ . . . . .	85
4.10	Einfluss des Skalierungsfaktors $S$ auf den Verlauf des Gyrationradius . . . . .	87
4.11	Mittlere quadratische Abweichung der Gyrationsradien in Abhängigkeit von dem Parameter $S$ . . . . .	89
4.12	Vergleich des Gyrationradius von MD und KMC bei Skalierung der Aktivierungsenergien für „instabile“ Zielplätze . . . .	91
4.13	Verlauf des Gyrationradius bei selektiver Skalierung der Aktivierungsenergie. . . . .	92
4.14	Visualisierung der Diffusionspfade, die von den Bindungsplätzen mit $z = 6$ zu einem instabilen Bindungsplatz führen. . . . .	93
4.15	Mittlere Abweichungen des Gyrationradius (a) und Streuung der Versuchsfrequenz (b) in Abhängigkeit von den Modellparametern $\nu_0^{\text{inst}}$ und $\Delta E$ . . . . .	96
4.16	Die Gyrationsradien der kalibrierten KMC- und den MD-Simulationen für $R = 5$ . . . . .	97
4.17	Vergleich der MD-Daten mit den Daten der optimierten KMC-Simulation für Zylinder mit $R = 4$ . . . . .	99

5.1	Skalierung der Rechenzeit pro Operation mit der Zahl der Raten.	104
5.2	Skalierung der Rechenzeit pro Simulationsschritt mit der Systemgröße. . . . .	107
5.3	Abhängigkeit des mittleren Zeitinkrements von der Temperatur.	109
5.4	Illustration der Hüpfprozesse mit Aktivierungsenergie $E_a \approx 2$ .	110
5.5	Abhängigkeit des mittleren Zeitinkrements von der Systemgröße.	112
6.1	Snapshot aus der Simulation eines „Buckyballs“ bestehend aus 60 Nanopartikeln. . . . .	118



# Tabellenverzeichnis

2.1	Umrechnung einiger physikalischer Größen in reduzierte Einheiten. . . . .	29
3.1	Zusammenfassung der Energiebarrieren für unterschiedliche Diffusionspfade zu stabilen Bindungsplätzen. . . . .	54
3.2	Energiebarrieren für Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze. . . . .	55
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen von Tracerdiffusion auf (111) und (100) Oberflächen . . . . .	66
4.1	Gemittelte Versuchsfrequenzen, Streuung der Versuchsfrequenz und Abweichungen des Gyrationradius als Funktionen der Modellparameter. . . . .	90





# Kapitel 1

## Einführung

### 1.1 Motivation

Diese Arbeit befasst sich mit den Sintereigenschaften von Nanopartikeln. Als Nanopartikel bezeichnet man in der Regel Teilchen mit einem Durchmesser im Bereich von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern. Sie spielen in vielen Bereichen der modernen Technologie eine sehr wichtige Rolle [1]. Nanopartikel haben eine große spezifische Oberfläche, die es erlaubt, besonders kleine und sensitive Gassensoren zu bauen [2, 3]. Eine weitere Anwendung finden die Nanopartikel in Katalysatoren [4], die einige chemische Reaktionen durch Zwischenreaktionen an der Oberfläche gezielt beschleunigen können. Die Nanopartikel mit ihren riesigen Oberflächen bieten sich deswegen als erste Kandidaten für die Herstellung von Brennstoffzellen an. Auch im medizinischen Bereich lassen sich Anwendungen der Nanopartikel finden. Sie können sich wegen der geringen Größe sehr gut im menschlichen Körper ausbreiten und deswegen zum gezielten Transport von Medikamenten benutzt werden [5].

Die besonderen Eigenschaften der Nanopartikel werden durch viele Faktoren bestimmt. Das Verhältnis von Oberflächen- zu Bulkatomen ist für die Nanopartikel viel größer als in normalen Materialien. Auf Nanometerskala werden die elektrischen und thermischen Eigenschaften durch quantenmechanische Effekte beeinflusst. Die Nanopartikel verhalten sich deswegen nicht wie ein Festkörper, aber auch nicht wie einzelne Atome, weswegen sie manchmal als „künstliche Atome“ [6] bezeichnet werden. Die elektronischen Energieniveaus sind für solch kleine Teilchen wegen der kleinen Anzahl von Atomen diskret. Die Abstände zwischen den Energieniveaus hängen von der Partikelgröße ab [7], wodurch größenabhängige Emissionsspektren bei Halbleiterpartikeln beobachtet werden [8].

Es gibt im Wesentlichen zwei Vorgehensweisen, wie man nanoskalige Materialien herstellt. Die erste Variante ist der sogenannte „Top-Down“ Ansatz. Dabei werden die größeren Materialstücke durch mechanisches Mahlen auf die gewünschte Größe verkleinert [9]. Die „Bottom-Up“ Methode produziert die Partikel aus Atomen oder Molekülen durch Kondensation in der Gasphase oder in einer Lösung. Die atomaren Bausteine werden dabei entweder durch das Verbrennen von Präkursoren oder durch die Zugabe von Reaktanten in die Flüssigkeit erzeugt.

Die Nanopartikel sind wegen ihrer geringen Größe besonders stark den Auswirkungen der Van-der-Waals-Kräfte ausgesetzt. Aus diesem Grund kommen sie in der Regel nicht in Form von Einzelpartikeln sondern als Agglomerate vor. Unter dem Einfluss von Temperatur oder Druck bilden die Partikel untereinander stabile Verbindungen, die man Sinterhalse nennt. Die überschüssige Oberflächenenergie ist die treibende Kraft des Sinterns. Kugelförmige Partikel besitzen die kleinste Oberflächenenergie. Diese Form wird aber in der Regel nicht erreicht, weil die Formtransformation durch relativ hohe Energiebarrieren deutlich verlangsamt wird. Als Beispiel können Korngrenzen zwischen den einzelnen Partikeln zu einer Behinderung der Koaleszenz führen [10, 11].

Das Sintern ist eine Methode zur Herstellung von Materialien aus metallischen und keramischen Pulvern unter Einwirkung der Temperatur. Die Dichte des Materials kann durch die Variation der Temperatur und der Sinterzeit kontrolliert werden [12]. Mit dem Voranschreiten des Sinterns werden die einzelnen Agglomerate immer größer, und irgendwann verliert das Material seine Nanoeigenschaften und wird zu einem Bulkmaterial. Um die Kontrolle über den Sinterprozess zu erleichtern ist es notwendig, die einzelnen Prozesse, die während des Sinterns stattfinden, und ihr Zusammenspiel besser zu verstehen.

Die Abbildung 1.1 illustriert das Sintern von Indiumzinnoxid-Nanopartikeln (ITO) bei hohen Temperaturen. Darauf sind einige Schnappschüsse einer bestimmten Stelle eines ITO-Pulvers gezeigt, das unter dem Einfluss der Temperatur sintert. Die anfangs kleinen Partikel wachsen mit Erhöhung der Temperatur immer weiter zusammen, bis am Ende nur einige große Teilchen übrig sind.

In dieser Arbeit wird das Sintern von Nanopartikeln mit Hilfe von atomistischen Simulationen untersucht. Das Hauptziel ist dabei, die Anwendbarkeit einer von uns entwickelten Simulationemethode auf die Beschreibung der Sinterdynamik zu untersuchen. Unser Verfahren basiert dabei auf einer kinetischen Monte-Carlo (KMC) Methode. Die KMC-Simulation erlaubt es, mit geringem Zeitaufwand große Systeme zu simulieren. Durch den Einsatz von KMC-Simulationen ist es möglich, die simulierte Realzeit in den Bereich

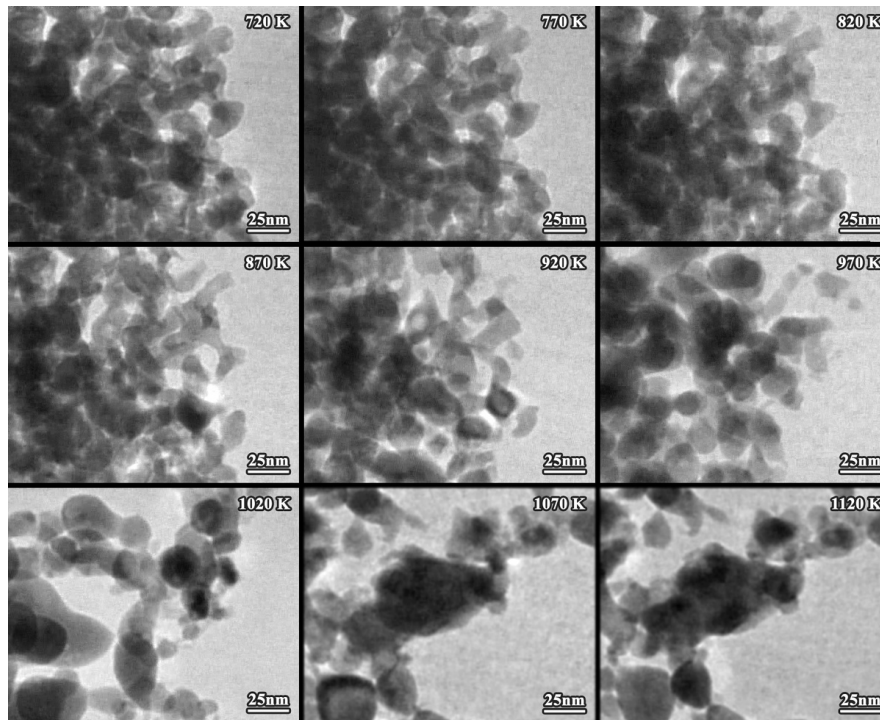


Abbildung 1.1: Der Sinterprozess des Pulvers aus ITO-Nanopartikeln. Die Bilder wurden mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops bei Durchlaufen einer Temperaturrampe im Bereich 720–1120 K aufgenommen (Quelle: Ralf Theissmann, Fachbereich Elektrotechnik, Universität Duisburg-Essen).

von Sekunden zu bringen. Ein wesentlicher Nachteil von KMC besteht darin, dass man bei der Entwicklung des Simulationsmodells auf viele Annahmen und Einschränkungen angewiesen ist. Es ist deswegen besonders wichtig, die Ergebnisse der Simulationen mit Experimenten oder mit anderen Methoden zu vergleichen, um festzustellen, ob sie ein adäquates Bild der Realität wiedergeben. Diese Vergleiche können dann dazu benutzt werden, unser Modell und dessen Parameter anzupassen. Das experimentelle Beobachten des Sinterns von Nanopartikeln ist schwierig, weil die mikroskopischen Prozesse auf sehr kleinen Längen- bzw. Zeitskalen ablaufen. Aus diesem Grund wird in meiner Arbeit zur Kalibrierung auf Molekulardynamik-Simulationen zurückgegriffen.

Die Molekulardynamik-Simulation (MD) ist eine weit verbreitete und anerkannte Methode zur Untersuchung von atomistischen Systemen. In einer MD-Simulation werden die Trajektorien aller Atome durch das Lösen der Newton'schen Bewegungsgleichungen numerisch berechnet. Ein besonderer Vorteil der MD-Methode ist die geringe Zahl notwendiger Annahmen. Damit

kann sie gut für die Kalibrierungszwecke genutzt werden. Die Auflösung der einzelnen Atomtrajektorien benötigt sehr viel Rechenzeit, was die erreichbaren Simulationszeiten und Systemgrößen stark einschränkt. Deswegen können nur relativ kleine Systeme zur Kalibrierung der KMC-Simulation benutzt werden.

## 1.2 Diffusion der Atome

### 1.2.1 Kontinuierliche Formulierung der Diffusion

Das Sintern von Nanopartikeln geschieht unterhalb der Schmelztemperatur, weswegen es im Wesentlichen durch die Diffusion der Atome auf der Oberfläche vorangetrieben wird. Als Diffusion bezeichnet man den Prozess, der durch zufällige Bewegungen der Atome oder Moleküle zu einem Massentransport führt [13].

Die Diffusion der Atome im Festkörper wird durch die Fick'schen Gesetze beschrieben. Das erste Gesetz verbindet den Gradienten der Teilchenkonzentration  $c(\mathbf{r}, t)$  mit der Teilchenstromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D\nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient, der die Dimension Oberfläche pro Zeiteinheit besitzt:

$$[D] = \left[ \frac{L^2}{T} \right]$$

Im allgemeinen Fall ist der Diffusionskoeffizient ein symmetrischer Tensor zweiter Stufe und kann durch eine  $3 \times 3$  Matrix dargestellt werden. Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems lässt sich der Tensor immer diagonalisieren und hat drei unabhängige Diagonalelemente  $D_{11}$ ,  $D_{22}$  und  $D_{33}$ . Im Fall des isotropen Mediums sind alle drei Diagonalelemente des Tensors gleich und werden einfach als Diffusionskoeffizient bezeichnet:

$$D_{11} = D_{22} = D_{33} = D.$$

Die Kontinuitätsgleichung für die Teilchenkonzentration

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (1.2)$$

bildet eine Brücke zu dem zweiten Fick'schen Gesetz. Diese besagt, dass die Änderung der Konzentration in einem Volumenelement (in Abwesenheit

innerer Senken und Quellen) nur durch die Strömung durch die Außenwände geschieht. Setzt man die Gleichung (1.1) in (1.2) ein, bekommt man das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla (D \nabla c(\mathbf{r}, t)). \quad (1.3)$$

In den meisten Situationen kann der Diffusionskoeffizient als orts- und zeitunabhängig angenommen werden und die Gleichung (1.3) vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \Delta c(\mathbf{r}, t) \quad (1.4)$$

Gleichung (1.4), die auch als Diffusionsgleichung bezeichnet wird, ist eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Zum Lösen dieser Gleichung ist die Angabe der Anfangs- und Randbedingungen notwendig.

### 1.2.2 Atomistische Beschreibung der Diffusion

Der vorherige Abschnitt beschäftigte sich mit der kontinuierlichen Beschreibung der Diffusion. Für das Verständnis der Ursachen der Diffusion und der Diffusionsmechanismen ist eine genaue Betrachtung der atomistischen Prozesse notwendig.

Die Bewegung der einzelnen Atome auf mikroskopischer Ebene wird durch die Wechselwirkung mit den Umgebungsatomen hervorgerufen. Zum Beispiel bewegen sich die Atome in einer Flüssigkeit durch Stöße mit anderen Atomen und Molekülen. In einem Festkörper und auf dessen Oberfläche werden die Atome durch thermische Fluktuationen des Gitters in Bewegung gebracht.

Die Diffusion im Festkörper kann bei moderaten Temperaturen als eine Abfolge von Einzelsprüngen der Atome und der Fehlstellen betrachtet werden. Den Diffusionskoeffizienten kann man durch die physikalischen Größen, die einen einzelnen Hüpfprozess beschreiben, ausdrücken.

Betrachten wir nun die Bewegung eines einzelnen Atoms auf der Oberfläche. Hat das Atom  $n$  Sprünge in der Zeit  $t$  absolviert, ist seine Auslenkung aus der ursprünglichen Position gleich

$$\mathbf{R}(t) = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i. \quad (1.5)$$

Der Vektor  $\mathbf{r}_i$  bezeichnet dabei die Verschiebung im Sprung  $i$ . Daraus ergibt sich folgende mittlere quadratische Auslenkung des Atoms:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_i \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle. \quad (1.6)$$

Sind die Einzelsprünge nicht korreliert, gibt es zu jeder Kombination  $\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j$  nach genügend langer Zeit die entsprechende Kombination mit entgegengesetztem Vorzeichen. Daraus folgt  $\sum_{i,j \neq i} \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = 0$ , und die mittlere quadratische Auslenkung steigt wie die Summe der quadrierten Einzelauslenkungen:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_i \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle. \quad (1.7)$$

Betrachten wir jetzt die Bewegung des Atoms, die nur durch aufeinander folgendes Hüpfen zu einem jeweils nächsten Nachbarplatz des quadratischen Gitters mit der Gitterkonstante  $a$  erfolgt. Die mittlere quadratische Auslenkung lässt sich in diesem Fall durch die mittlere Zahl der Sprünge ausdrücken:

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = \langle n(t) \rangle a^2. \quad (1.8)$$

Es ist sinnvoll, die Zahl der Sprünge durch die Hüpftrate  $\Gamma$  zu beschreiben, die als konstant angenommen wird:

$$\langle n(t) \rangle = \Gamma t. \quad (1.9)$$

Die Hüpftrate gibt an, wie oft sich ein Atom pro Zeiteinheit bewegt. In vielen Fällen ist es hilfreich, die Rate  $\nu^i$  für das Hüpfen in nur eine bestimmte Richtung  $i$  zu definieren. Der hochgestellte Index wird im Folgenden zur Bezeichnung der Richtung benutzt. Die „normale“ Hüpftrate ist dann durch die Summe über alle möglichen Richtungen gegeben:

$$\Gamma = \sum_i \nu^i. \quad (1.10)$$

Wenn alle Hüpfrichtungen äquivalent sind, dann sind auch alle Hüpfraten gleich  $\nu^i = \nu$ , und die Gesamthüpftrate ist proportional zu der Zahl der möglichen Hüpfrichtungen  $z$ :

$$\Gamma = z\nu.$$

Mit der Einführung der mikroskopischen Hüpftrate ist eine Verbindung zwischen den mikroskopischen Eigenschaften des diffundierenden Atoms und der makroskopischen Auslenkung hergestellt:

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = z\nu a^2 t \quad (1.11)$$

Einstein und Smoluchowski haben gezeigt [14, 15], dass die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms linear mit der Zeit ansteigt

$$\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle = 2dDt, \quad (1.12)$$

wobei  $d$  die Dimension des Mediums und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist. Diese Beziehung ist für Zeitskalen gültig, die groß im Vergleich zu der typischen Relaxationszeit nach einem Hüpfprozess sind [16].

Durch Kombination von (1.11) und (1.12) lässt sich die Diffusionskonstante durch die mikroskopischen Größen ausdrücken:

$$D = \frac{z}{2d} a^2 \nu. \quad (1.13)$$

Dabei soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass  $\nu$  die Hüpftrate in eine bestimmte Richtung darstellt.

Die Analyse der mikroskopischen eindimensionalen Bewegung eines Teilchens unter Einfluss der thermischen Fluktuationen in einem Doppelmuldenpotential wurde von Kramers [17] bereits 1940 durchgeführt. Die Rate, mit der das Teilchen eine eindimensionale Energiebarriere überquert, hängt von der Krümmung des Potentials an der Bindungsstelle  $U''(x_{\min})$  und am Sattelpunkt  $U''(x_{\text{sattel}})$  ab:

$$\nu \propto \sqrt{|U''(x_{\min})U''(x_{\text{sattel}})|} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (1.14)$$

Dabei bezeichnet  $E_a$  die Energiedifferenz zwischen dem Sattelpunkt und der Bindungsstelle,  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

Die Erweiterung des Modells von Kramers auf mehrere Dimensionen wurde von Vineyard [18] durchgeführt. Er fand heraus, dass die Hüpftrate eines thermisch aktivierten Prozesses  $\nu$  von der Entropieänderung  $\Delta S$  während des Sprunges abhängt:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{\Delta S}{k_B}} \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (1.15)$$

Dabei stellen  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $\nu_0$  die Versuchsfrequenz dar. Die Versuchsfrequenz gibt an wie oft das Atom versucht, die Energiebarriere zu überqueren. Die Änderung der Entropie wird durch die Einschränkung der Atombewegung am Sattelpunkt hervorgerufen. In harmonischer Näherung kann diese Änderung aus den Normalmoden der Gittervibrationen an der Bindungsstelle und am Sattelpunkt ausgerechnet werden [19].

Das Einsetzen von (1.15) in die Gleichung (1.13) gibt folgenden Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Aktivierungsenergie:

$$D = \frac{z}{2d} \nu_0 a^2 e^{\frac{\Delta S}{k_B}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.16)$$

Die Gleichung (1.16) verbindet die mikroskopischen Eigenschaften mit dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Die Bestimmung der Entropie-

änderung  $\Delta S$  ist mit großem Rechenaufwand verbunden, und deswegen wird die Diffusion oft durch einen Parameter  $D_0$  charakterisiert:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.17)$$

mit  $D_0 = \frac{z}{2d} \nu_0 a^2 e^{\Delta S/k_B}$ . Entsprechend kann die Hüpftrate durch eine effektive Versuchsfrequenz  $\nu_0^* = \nu_0 e^{\Delta S/k_B}$  ausgedrückt werden:

$$\nu = \nu_0^* e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (1.18)$$

Im Weiteren wird nur die effektive Versuchsfrequenz  $\nu_0^*$  benutzt und zur besseren Lesbarkeit ohne Stern angegeben.

## 1.3 Kinetische Monte-Carlo-Methode

### 1.3.1 Die Monte-Carlo-Methode

Als Monte-Carlo (MC) bezeichnet man die Simulationstechniken, die Phänomene durch den Einsatz von Zufallszahlen untersuchen. Die wichtigen Probleme, die man mit einer MC-Simulation lösen kann sind z.B. die Berechnung hochdimensionaler Integrale [20] oder die Bestimmung der Gleichgewichtseigenschaften von Systemen aus sehr vielen Teilchen [21]. Es handelt sich dabei um Probleme, die aufgrund sehr vieler Dimensionen nicht analytisch lösbar sind.

In der Physik wird die Monte-Carlo-Methode häufig in der statistischen Mechanik zur Untersuchung von Gleichgewichtseigenschaften eingesetzt. Betrachten wir ein System aus  $N$  Atomen, das diskrete Energieniveaus besitzt und mit einem Wärmebad Energie austauschen kann. Ein solches System lässt sich innerhalb der kanonischen Gesamtheit beschreiben. Gibbs [22] hat gezeigt, dass ein solches System im Gleichgewicht den Zustand  $i$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$p(i) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.19)$$

einnimmt. Dabei stellt  $E_i$  die Energie des Systems in dem Zustand  $i$  dar und  $Z$  ist die Zustandssumme:

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

Die Summe verläuft dabei über alle möglichen Zustände des Systems. Die Verteilung der Zustände (1.19) ist eine Boltzmann-Verteilung. Den Mittelwert einer beliebigen Messgröße  $A$  kann man durch eine einfache Summation ausrechnen:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A_i \exp(-\beta E_i) \quad (1.21)$$



wobei  $A_i$  der Wert der Messgröße im Zustand  $i$  und  $\beta = 1/k_B T$  ist. In der Regel kann die Berechnung (1.21) nicht analytisch durchgeführt werden und deswegen greift man zu numerischen Methoden. Eine direkte Evaluation ist für größere Systeme nicht praktikabel, weil die Zahl der Summanden zu groß ist. Die Monte-Carlo-Simulation erlaubt es, eine Schätzung für (1.21) durch geschickte Generierung von Zuständen effizient zu bestimmen.

Wie die Gleichung (1.21) zeigt, tragen die niederenergetischen Zustände am stärksten zu dem Mittelwert bei. Aus diesem Grund werden in einer MC-Simulation die Konfigurationen nicht gleichverteilt, sondern entsprechend der Boltzmann-Verteilung (1.19) ausgewählt, um eine effiziente Berechnung zu ermöglichen. In diesem Fall wird die Schätzung des Mittelwertes (1.21) zu

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i. \quad (1.22)$$

Dabei ist  $M$  die Zahl der Konfigurationen, die in die Berechnung eingehen.

Die Aufgabe der MC-Methode besteht dabei darin, eine Abfolge von Zuständen  $C_i$  zu erzeugen, die einer Boltzmann-Verteilung gehorchen. Die Dynamik des Systems kann durch eine Master-Gleichung beschrieben werden, die die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände beschreibt:

$$\frac{dP(C_i, t)}{dt} = \sum_{C_j \neq C_i} [P(C_j, t)\nu(C_j \rightarrow C_i) - P(C_i, t)\nu(C_i \rightarrow C_j)]. \quad (1.23)$$

Dabei ist  $P(C_i, t)$  die Wahrscheinlichkeit, das System zum Zeitpunkt  $t$  im Zustand  $C_i$  vorzufinden. Die Raten  $\nu(C_j \rightarrow C_i)$  geben an, wie häufig die Übergänge vom Zustand  $C_j$  zum Zustand  $C_i$  stattfinden. Der erste Term in der Gleichung (1.23) ist der Gewinnterm, der den Zuwachs durch den Wechsel nach  $C_i$  aus allen anderen Konfigurationen darstellt. Der zweite Term beschreibt das Verlassen des Zustandes  $C_i$  durch Wechsel zu allen anderen Zuständen.

In einer MC-Simulation wird ein Markov-Prozess [23] für die Generierung von neuen Zuständen  $C_j$  angewendet. Eine wichtige Eigenschaft eines Markov-Prozesses ist die Unabhängigkeit der Übergangsraten von der Vorgeschichte des Systems. Damit hängen die Raten  $\nu(C_j \rightarrow C_i)$  nur vom Zustand  $C_j$  ab und nicht davon, wie die Konfiguration  $C_j$  erreicht wurde. Die Zustände  $C_i$  genügen einer Boltzmann-Verteilung, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: Ergodizität und detailed balance [24]. Die Ergodizität fordert, dass es möglich ist, aus einem Zustand  $C_i$  in einen beliebigen anderen Zustand  $C_j$  zu gelangen, wenn man genügend viele Zustandsänderungen vornimmt. Die detailed balance Bedingung schränkt die Wahl der Übergangsraten  $\nu(C_i \rightarrow C_j)$  ein.

Im Gleichgewicht ist die linke Seite der Gleichung (1.23) gleich Null, d.h. es gilt

$$\sum_{C_j \neq C_i} P(C_j, t) \nu(C_j \rightarrow C_i) = \sum_{C_j \neq C_i} P(C_i, t) \nu(C_i \rightarrow C_j). \quad (1.24)$$

Die Gesetze der klassischen Mechanik sind invariant bezüglich der Umkehrung der Zeit. Aus diesem Grund muss es im Gleichgewicht für jeden Prozess, der stattfinden kann, einen umgekehrten Prozess geben, und beide sollen mit gleicher Rate stattfinden. Diese Forderung führt zu der detailed balance Bedingung [25, 26]:

$$P(C_j, t) \nu(C_j \rightarrow C_i) = P(C_i, t) \nu(C_i \rightarrow C_j). \quad (1.25)$$

Die Bedingung (1.25) ist eine strengere Form von (1.24). Für die MC-Simulationen bedeutet das unter Berücksichtigung von (1.19), dass die Übergangsraten folgender Gleichung genügen müssen:

$$\frac{\nu(C_j \rightarrow C_i)}{\nu(C_i \rightarrow C_j)} = \frac{P(C_i, t)}{P(C_j, t)} = \exp(-\beta(E_i - E_j)). \quad (1.26)$$

Die Generierung einer Markov-Kette von Konfigurationen mit den Übergangsraten (1.26) ist eine hinreichende Bedingung dafür, dass die Zustände Boltzmann-verteilt sind [24].

Es gibt mehrere Methoden, die Übergangsraten zu gestalten, und eine der prominentesten davon ist der Metropolis-Algorithmus [27]. Die Methode ist sehr simpel: Eine beliebige Zustandsänderung im Markov-Prozess wird nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $p$  akzeptiert. Diese Wahrscheinlichkeit hängt von der Energieänderung  $\Delta E$  ab, die der Zustandsänderung entspricht:

$$p(\Delta E) = \begin{cases} 1, & \Delta E \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), & \Delta E > 0. \end{cases} \quad (1.27)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine positive Änderung der Energie akzeptiert wird, sinkt exponentiell mit der Größe von  $\Delta E$ , und die Prozesse, die zur Absenkung der Systemenergie führen, werden immer akzeptiert. Die nach diesem Schema generierten Konfigurationen bewegen sich in Richtung des Energieminimums. Der exponentielle Faktor führt dazu, dass die für die Berechnung von Mittelwerten (1.21) „wichtigen“ Konfigurationen effizient abgetastet werden. Die Gleichung (1.27) erfüllt offenbar die detailed balance Bedingung und die entstehenden Konfigurationen folgen einer kanonischen Gesamtheit.

Ein besonderer Vorteil des Metropolis-Algorithmus ist seine Einfachheit. Die Änderungen der Zustände, die in einer Simulation ausgeführt werden,

können frei gewählt werden und müssen keinen Bezug zu der Realität haben. Der begrenzende Faktor bei der Generierung von neuen Zuständen ist die Akzeptanzrate. Starke Änderungen führen in der Regel zum Anstieg der Systemenergie und werden mit hoher Wahrscheinlichkeit verworfen. Kleine Änderungen haben eine große Akzeptanzrate, tasten aber den Phasenraum nicht effizient ab. In der Praxis wird ein Mittelweg zwischen den beiden Extremen gesucht, um eine effiziente Simulation zu ermöglichen.

#### 1.3.2 Kinetische Monte-Carlo-Methode

Will man die MC-Methode anwenden, wenn man sich für die dynamischen Eigenschaften des untersuchten Systems interessiert oder wenn es sich um ein Nichtgleichgewichtsproblem handelt, müssen die Änderungen des Systemzustandes Bezug zu der Realität haben. In einer MC-Simulation wird die Zeit in MC-Schritten gemessen, also in Versuchen von Konfigurationsänderungen, und es ist oft nicht möglich, einem MC-Schritt eine physikalisch sinnvolle Zeit zuzuweisen. Aus diesem Grund wurde in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts die kinetische Monte-Carlo-Methode entwickelt, die die Simulation der Systemdynamik erlaubt.

In einer KMC-Simulation wird die Master-Gleichung (1.23) dynamisch interpretiert. Das untersuchte System muss sich nicht im Gleichgewicht befinden und deswegen ist die linke Seite der Gleichung in der Regel ungleich Null. Damit die Simulation eine realistische Dynamik des Systems beschreibt, müssen die Zustände  $C_i$  und die Übergangsraten  $\nu(C_i \rightarrow C_j)$  ein physikalisches Analogon haben. Das ist der wesentliche Unterschied zu einer herkömmlichen MC-Simulation, wo die Zustandsänderungen keinerlei Einschränkungen unterliegen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Realisierung einer KMC-Simulation ist die Trennung der Zeitskalen von „schnellen“ und „langsamen“ Prozessen, die die Dynamik des Systems beschreiben. Diese Forderung kann anhand der Oberflächendiffusion verdeutlicht werden: Die Entwicklung eines Systems bestehend aus dem Substrat und diffundierenden Adatomen kann durch schnelle Gittervibrationen und die vergleichsweise langsamen Hüpfprozesse der Adatome beschrieben werden. Die Fluktuationen der Gitteratome um die Gleichgewichtspositionen ändern den makroskopischen Systemzustand nicht und werden deswegen in einer KMC-Simulation „wegintegriert“. Die Dynamik wird nur durch einzelne thermisch aktivierte Hüpfprozesse erzielt. Nachdem ein Hüpfprozess stattgefunden hat, verbleibt das Atom lange Zeit an dem neuen Gitterplatz, wobei seine Bewegung thermalisiert wird. Durch die Thermalisierung „vergisst“ das Atom, wie es zu diesem Platz gelangt ist, und deswegen ist es möglich, seine Bewegung als eine Verkettung von unabhängigen

gen Sprüngen zu beschreiben, d.h. als einen Markov-Prozess zu betrachten. Die Beschränkung der Dynamik auf die Hüpfprozesse erlaubt es, die Simulationen auf viel längere Zeitskalen anzuwenden, weil die kontinuierlichen Bewegungen der Atome nicht aufgelöst werden.

Eine besonders wichtige Rolle spielen die Raten  $\nu(C_i \rightarrow C_j)$  einzelner Übergänge. Sind diese exakt bekannt, unterscheidet sich die zeitliche Entwicklung des Systems  $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow \dots$  im Prinzip nicht von einer exakten Trajektorie, die man z.B. durch eine Molekulardynamiksimulation unter denselben Bedingungen bekommen würde.

Die genaue Bestimmung der Prozessraten ist eine technisch sehr anspruchsvolle Aufgabe. Zum Lösen der Gleichung (1.23) müssen alle möglichen Zustandsänderungen und die entsprechenden Übergangsraten zu jedem Zeitpunkt bekannt sein. Wie gut eine KMC-Simulation das untersuchte System beschreibt, hängt davon ab, wie stark man die Zahl der möglichen Prozesse einschränkt und wie gut die einzelnen Übergangsraten bestimmt werden. Die Entdeckung der Austauschdiffusion als Hauptmechanismus für die Diffusion auf Al(100)[28] illustriert deutlich, wie folgeschwer die Einschränkung der möglichen Prozesse sein kann. Die Simulation der Oberflächendiffusion ohne Berücksichtigung dieser Prozesse würde die Dynamik deutlich verfälschen [29].

Unter der Annahme, dass die Zustandsänderungen sequentiell ablaufen [30], wird in einer KMC-Simulation eine zufällige Abfolge der Konfigurationen generiert, wobei jede ausgeführte Zustandsänderung eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Die Bestimmung dieser Zeit wird im Abschnitt 1.3.3 genauer erklärt. Die Wahl des nächsten Prozesses in einer KMC-Simulation hängt nur von dem aktuellen Zustand und nicht von der Vorgeschichte des Systems ab. Damit handelt es sich hierbei um eine oben beschriebene Markov-Kette [31].

Abbildung 1.2 illustriert das Flussdiagramm einer generischen KMC-Simulation. Der erste Schritt umfasst die Initialisierung der Anfangskonfiguration und die Präparation der Messungen. Am Anfang der Simulation müssen die Liste aller momentan zulässigen Prozesse erstellt und die entsprechenden Raten berechnet werden. In jedem KMC-Schritt wird ein Prozess  $i$  aus der Liste verfügbarer Prozesse zufällig ausgewählt, und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu seiner Rate  $\nu_i$ . Nach der Ausführung des Prozesses muss die Ratenliste aktualisiert werden, weil dadurch neue Übergänge entstanden bzw. andere Prozesse verboten sein können. Nach der Aktualisierung der Zeit können gegebenenfalls Messungen am untersuchten System stattfinden.

In einer MC-Simulation wird die Änderung des Systemzustands mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit abgelehnt (siehe Gleichung (1.27)). Das typi-

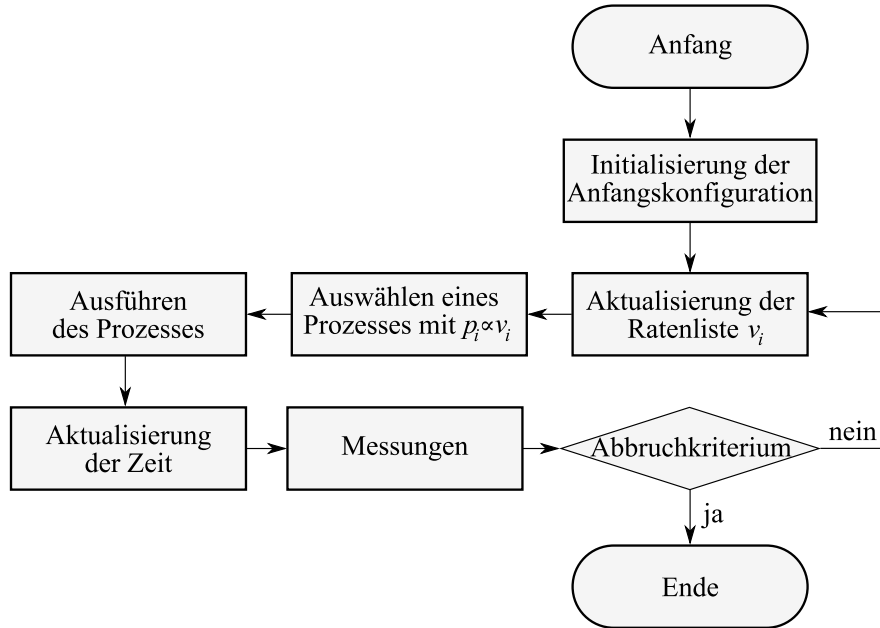


Abbildung 1.2: Flussdiagramm des KMC-Algorithmus.

sche Verhältnis der akzeptierten zu den verworfenen Versuchen liegt für die Lennard-Jones Systeme im Bereich von 0.25–0.50 [32]. Im Gegensatz dazu wird ein in der KMC-Simulation ausgewählter Prozess immer ausgeführt, was eine besonders effiziente Nutzung von Rechenzeit erlaubt. Der Hauptnachteil der KMC-Methode ist die Notwendigkeit der genauen Kenntnis aller Übergänge.

Es ist zu erwähnen, dass man die detailed balance Bedingung (1.25) für alle Übergangsraten auch im Fall einer KMC-Simulation fordert, wenn das untersuchte System ungestört in Richtung des Gleichgewichts relaxiert.

### 1.3.3 Zeit in der KMC-Simulation

Die Entwicklung der Zeit in der KMC-Simulation wird durch die Übergangsraten bestimmt. Zu jedem Zeitpunkt kann in dem untersuchten System ein Prozess  $i$  aus der Liste aller möglichen Prozesse mit der Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $\nu_i$  auftreten. Zur Bestimmung der Zeit bis zum nächsten Ereignis betrachten wir zunächst ein System, in dem nur ein Prozess mit der Rate  $\nu$  existiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass im Zeitintervall  $dt$  ein Prozess stattfindet, ist

$$p(dt) = \nu dt.$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass nach der Zeit  $t$  noch *kein* Prozess stattgefunden hat, bezeichnen wir als  $P_n(t)$ . Der Wert dieser Funktion zu einem späteren Zeitpunkt  $t + dt$  ist

$$P_n(t + dt) = P_n(t)(1 - \nu dt).$$

Durch Umformen kommen wir zu dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{P_n(t + dt) - P_n(t)}{dt} = -\nu P_n(t).$$

Diese Gleichung lässt sich mit der Nebenbedingung  $P_n(0) = 1$  nach  $P_n(t)$  auflösen, und wir gelangen zu einem Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit des Nichtauftretens eines Prozesses:

$$P_n(t) = \exp(-\nu t). \quad (1.28)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $P_y(t)$ , dass ein Prozess nach einer Zeit  $t$  stattgefunden hat, ist entsprechend

$$P_y(t) = 1 - \exp(-\nu t). \quad (1.29)$$

Die Zeitinkremente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Prozessen sind also exponentiell verteilt:

$$p(\Delta t) = \nu \exp(-\nu \Delta t). \quad (1.30)$$

Dabei wurde mit  $\Delta t$  das Intervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen bezeichnet.

In einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation existieren mehrere Prozesse mit den Raten  $\nu_i$ . Diese stochastischen Prozesse finden unabhängig voneinander statt und werden deswegen durch die Poisson-Statistik [33] beschrieben. Die Poisson-Verteilung ist reproduktiv, d.h. mehrere unabhängige Poisson-verteilte Zufallszahlen mit Raten  $\nu_i$  verhalten sich wie eine andere Poisson-Verteilung mit dem Parameter  $\nu_{\text{tot}} = \sum_i \nu_i$ . Diese Eigenschaft erlaubt es, die Gleichung (1.30) auf ein System mit  $n$  Prozessen zu erweitern:

$$p(\Delta t) = \nu_{\text{tot}} \exp(-\nu_{\text{tot}} \Delta t). \quad (1.31)$$

Die Generierung einer exponentiell verteilten Zufallszahl erfolgt in der Simulation durch das Ziehen einer gleichverteilten Zufallszahl  $z \in (0, 1)$  und anschließender Umrechnung:

$$\Delta t = -\frac{1}{\nu_{\text{tot}}} \log(z). \quad (1.32)$$

Eine solche Methode zur Bestimmung von Zeitintervallen zwischen den aufeinanderfolgenden Ereignissen wurde von Bortz, Kalos und Lebowitz [34] in ihrem berühmten Paper über die KMC-Methode vorgeschlagen.

## 1.4 Molekulardynamiksimulation

### 1.4.1 Einführung

Die Aufgabe einer Molekulardynamik-Simulation besteht darin, die Bewegungsgleichungen eines Systems aus  $N$  Atomen oder Molekülen unter Berücksichtigung der Randbedingungen numerisch zu lösen. Das Verhalten der Atome wird dabei als klassisch angenommen, so dass man die Newton'schen Bewegungsgleichungen anwenden kann.

Betrachten wir ein System aus Atomen, die sich auf den Positionen  $\mathbf{r}_i$  befinden und die Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$  haben. Die Gesamtenergie des Systems ist

$$E = K + V = \sum_i \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots). \quad (1.33)$$

Die Kraft, die auf ein Atom  $i$  wirkt, hängt nur von dem Wechselwirkungspotential  $V$  ab:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots). \quad (1.34)$$

Die Gleichung (1.34) ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Vereinfachung der Integration erfolgt durch die Einführung der Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$ . Damit überführt man (1.34) in zwei gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung, die man dann numerisch viel einfacher integrieren kann:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \quad (1.35)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i. \quad (1.36)$$

Die ersten Molekulardynamiksimulationen wurden von Alder und Wainwright in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt [35]. Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung eines Systems aus harten Kugeln, die durch Stöße miteinander wechselwirken. Es folgten viele andere Arbeiten, wobei die Wechselwirkungspotentiale immer besser an die Eigenschaften der spezifischen Materialien angepasst wurden.

Die Abbildung 1.3 zeigt das Flussdiagramm einer generischen Molekulardynamiksimulation. Nachdem eine gewünschte Anfangskonfiguration erzeugt bzw. geladen wurde, gelangt man in die Hauptschleife der Simulation. Bei jedem Simulationsschritt werden die momentanen Positionen und Geschwindigkeiten der Atome und die wirkenden Kräfte durch einen geeigneten Integrationsalgorithmus aktualisiert. Nach der Aktualisierung werden die gewünschten Messungen durchgeführt und danach wird die Ausführung fortgesetzt.

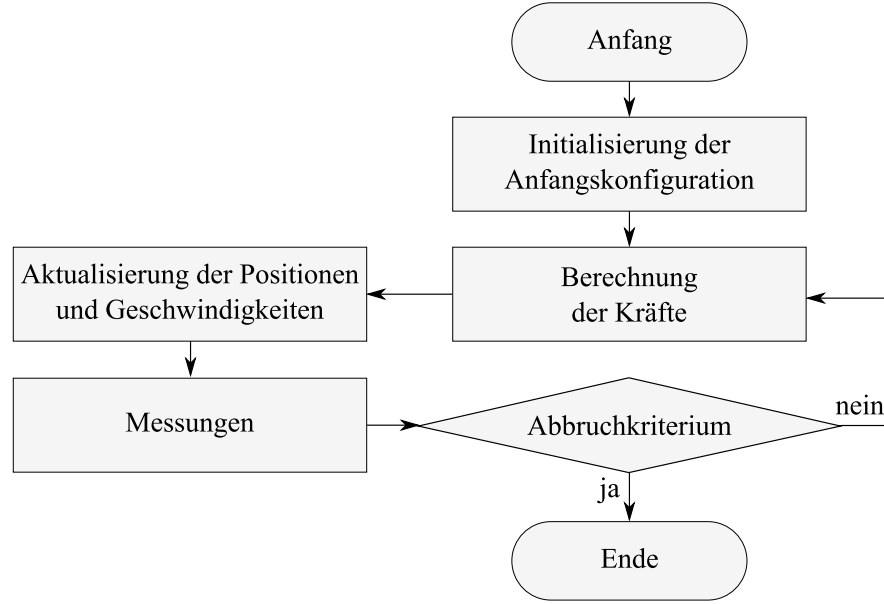


Abbildung 1.3: Flussdiagramm einer einfachen MD-Simulation.

### 1.4.2 Integrationsalgorithmen

Die numerische Integration der Bewegungsgleichungen setzt die Diskretisierung der Zeit voraus. Man berechnet die Positionen und Geschwindigkeiten nur zu den festen Zeitpunkten  $t_i$ , die voneinander durch ein festes Zeitintervall  $\Delta t$  getrennt sind. Das Lösen der Gleichungen (1.35) und (1.36) erfolgt dann dadurch, dass aus den bekannten „alten“ Werten  $\mathbf{r}_i(t)$  und  $\mathbf{v}_i(t)$  die „neuen“ berechnet werden. Es gibt verschiedene Integrationsalgorithmen, die diese Aufgabe leisten.

Fast alle Algorithmen basieren auf der Taylor-Entwicklung der zu integrierenden Funktion um den Zeitpunkt  $t$ :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3) \quad (1.37)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \dot{\mathbf{v}}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{v}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3) \quad (1.38)$$

Die in der Praxis am häufigsten eingesetzten Algorithmen basieren auf der sogenannten Verlet-Methode [36]. Die Berechnung der neuen Positionen  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  erfordert die Kenntnis der Positionen zu den Zeitpunkten  $t$  und  $t - \Delta t$ . Die Herleitung ist sehr simpel: Man addiert die Entwicklungen (1.37) für  $t + \Delta t$  und  $t - \Delta t$  und bekommt

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \dot{\mathbf{v}}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (1.39)$$



In einer MD-Simulation werden häufig die Geschwindigkeiten der Atome benötigt, z.B. zur Bestimmung der momentanen Temperatur des untersuchten Systems. In der Berechnung der Trajektorien (1.39) treten sie aber nicht auf. Man kann die Geschwindigkeiten als zentrale Differenzen bestimmen:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (1.40)$$

Der Verlet-Algorithmus ist eine simple Integrationsmethode mit sehr guter Genauigkeit. Etwas umständlich ist dabei, dass man die Positionen für die letzten zwei Zeitpunkte speichern muss, um eine neue Position auszurechnen.

Eine Alternative zu dem einfachen Verlet-Algorithmus stellt die sogenannte Velocity-Verlet Methode [37] dar. Diese Methode erlaubt es, sowohl die Geschwindigkeiten als auch die Positionen mit guter Genauigkeit zu berechnen:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \dot{\mathbf{v}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^3) \quad (1.41)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + (\dot{\mathbf{v}}(t) + \dot{\mathbf{v}}(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2} + O(\Delta t^3). \quad (1.42)$$

In der Gleichung (1.42) tritt auf der rechten Seite die Beschleunigung sowohl zur Zeit  $t$ , als auch zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  auf. Das stellt für die Integration aber kein Problem dar, weil man die Berechnung in zwei Schritten durchführen kann. Zuerst aktualisiert man die Positionen (1.41) und führt einen „Semi-Update“ der Geschwindigkeiten durch, wobei nur der Term  $\dot{\mathbf{v}}_i(t)$  in die Berechnung eingeht. Mit den aktualisierten Positionen ist es nun möglich, die neuen Beschleunigungen  $\dot{\mathbf{v}}(t + \Delta t)$  zu ermitteln und die Aktualisierung (1.42) abzuschließen.

Jeder Integrationsalgorithmus ist fehlerbehaftet. Ein besonderer Vorteil von Verlet-artigen Methoden ist deren Zeitumkehrinvarianz. Wenn man zu einem bestimmten Zeitpunkt alle Geschwindigkeiten umkehrt, wird man im Prinzip dieselbe Trajektorie in umgekehrter Richtung durchlaufen. Solche Algorithmen sind im Vergleich zu den nicht zeitumkehrinvarianten durch eine besonders gute Energieerhaltung ausgezeichnet [38].

Ein weiterer, häufig in der Praxis verwendeter Integrationsalgorithmus ist das Prädiktor-Korrektor-Verfahren [39]. Dabei werden die neuen Werte der Positionen und Geschwindigkeiten z.B. durch Taylor-Entwicklung geschätzt und anschließend mit den neu ausgerechneten Kräften korrigiert. Der Vorteil von darauf basierenden Algorithmen ist die bessere Genauigkeit, die aber zum Teil durch größeren Rechenaufwand nivelliert wird. Außerdem weisen diese Methoden wegen der fehlenden Zeitumkehrinvarianz einen systematischen Energiedrift auf [40].

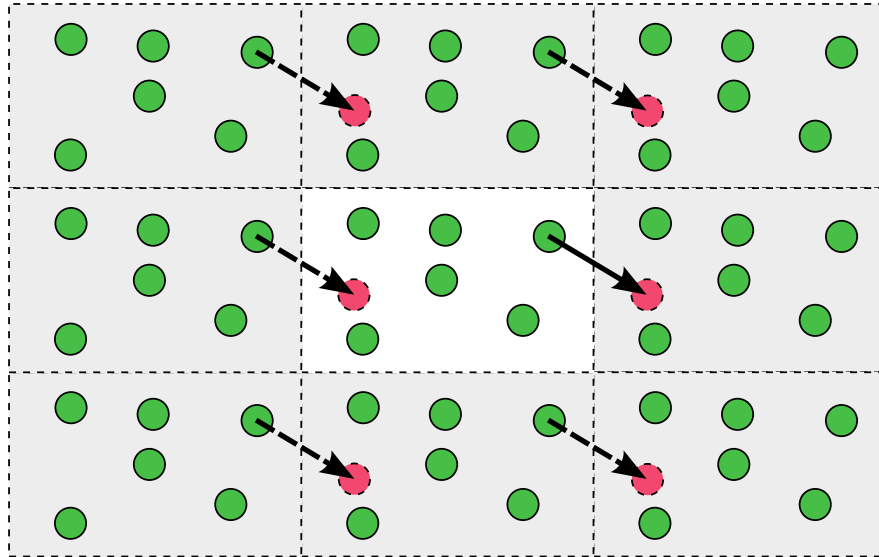


Abbildung 1.4: Zweidimensionales atomares System (helles Rechteck), das in alle Richtungen mit sich selbst verknüpft ist (periodische Randbedingungen). Das Atom, das den Rand der Simulationsbox überquert, kommt auf der anderen Seite wieder hinein. Die neue Position nach dem Wiedereintreffen ist als rosa Kreis dargestellt.

### 1.4.3 Die Randbedingungen

Die Simulation einer Vielzahl physikalischer Phänomene erfordert spezielle Randbedingungen. Man unterscheidet zwischen offenen und periodischen Randbedingungen. In einem System mit offenen Randbedingungen wird die Atombewegung nicht eingeschränkt, so dass keine spezielle Behandlung z.B. am Rand des Systems notwendig ist.

Die Verwendung von periodischen Randbedingungen (PRB) ist z.B. dann sehr nützlich, wenn man Effekte, die durch die endliche Größe des Systems bedingt sind, vermeiden möchte. Als Beispiel kann eine Simulation der Oberflächendiffusion angeführt werden. Das diffundierende Atom soll sich dabei auf einer möglichst großen Oberfläche bewegen, ohne etwaige Randeffekte zu spüren. Da die Systemgröße aber durch die verfügbare Rechenzeit in der Regel auf einige Tausend Atome beschränkt ist, bietet sich als Lösung die Verwendung periodischer Randbedingungen an.

Die Positionen der Atome werden also auf ein bestimmtes Raumgebiet beschränkt, das man Simulationsbox nennt. Diese Simulationsbox ist in der Regel ein Parallelepiped, wobei auch andere Formen möglich sind [39]. Die Abbildung 1.4 zeigt ein System, das durch PRB fortgesetzt ist. Alle Ränder

der Simulationsbox sind mit den jeweils gegenüberliegenden verbunden, so dass die Atome, die den Rand überqueren, auf der anderen Seite wieder in die Box eintreten. Auf diese Weise lassen sich unendlich große Systeme untersuchen, die von keinerlei Oberflächeneffekten beeinflusst werden.

Periodische Randbedingungen werden sehr oft bei der Modellierung von Gasen, Flüssigkeiten oder Oberflächen eingesetzt. Es gibt allerdings einige negative Auswirkungen, die man bei dem Einsatz von PRB immer beachten sollte. So kann z.B. die Wellenlänge von Phononen in einem ausgedehnten Festkörper, der durch ein System mit periodischen Randbedingungen simuliert wird, nur diskrete Werte annehmen. Zudem ist diese Wellenlänge durch die Größe der Simulationsbox nach oben beschränkt. Eine weitere Nebenwirkung der PRB ist die Nichterhaltung des Drehimpulses. Beim Verlassen der Simulationsbox nimmt ein Atom seinen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls mit und fügt beim Wiedereintritt auf der anderen Seite einen anderen Beitrag hinzu. In den meisten Simulationen spielen solche Effekte eine untergeordnete Rolle und wirken sich auf die Dynamik des untersuchten Systems nicht aus.

### 1.4.4 Steuerung der Simulationstemperatur

Bei der Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen in einem System ohne dissipative Kräfte bleibt die Gesamtenergie des Systems erhalten. Wenn man die Zahl der Atome und die Größe der Simulationsbox nicht variiert, folgt das System einer mikrokanonischen NVE-Gesamtheit. Die meisten realen Systeme sind aber nicht abgeschlossen, und deswegen ist es notwendig, andere Gesamtheiten in der Simulation darstellen zu können.

Das in Simulationen gebräuchlichste Ensemble ist die kanonische (NVT)-Gesamtheit. Diese beschreibt ein System, welches sich im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  befindet. Die Kontrolle der Temperatur, d.h. die Kopplung an das Wärmebad, erfolgt in der MD-Simulation mit Hilfe des sogenannten Thermostaten.

Zur Temperaturkontrolle ist es notwendig, zunächst die momentane Temperatur  $T$  des atomaren Systems zu bestimmen. Nach dem Gleichverteilungssatz beträgt die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad genau  $\frac{1}{2}k_B T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Damit lässt sich die Temperatur folgendermaßen bestimmen:

$$T = \frac{2K}{N_f k_B} = \frac{1}{N_f k_B} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2. \quad (1.43)$$

Dabei stellen  $K$  die kinetische Energie des Systems,  $N_f$  die Zahl der Freiheitsgrade und  $N$  die Zahl der Atome dar. Da die Temperatur ein Maß für

die ungeordnete Bewegung der Atome darstellt, müssen der Gesamtimpuls und der Gesamtdrehimpuls des Systems verschwinden, damit (1.43) einen korrekten Wert liefert.

Im Laufe der Entwicklung von MD-Simulationen sind mehrere Typen von Thermostaten entwickelt worden. Die Methode von Andersen [41] führt zusätzlich zu der Integration der Bewegungsgleichungen stochastische Änderungen der Geschwindigkeiten ein. Diese kann man sich als zufällige Stöße der Atome mit den Wärmebadteilchen vorstellen. Nach dem Stoß erhält das Atom eine Geschwindigkeit entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Als Parameter der Verteilungsfunktion wird die Simulationstemperatur gewählt. Ein Nachteil dieser Methode ist das Nichterhalten des Gesamtimpulses, was bei Simulationen von Festkörpersystemen zu Problemen führen kann.

Eine weitere Methode wurde 1984 von Berendsen [42] entwickelt. Sein Thermostat stellt eine schwache Kopplung an das Wärmebad dar. Die Geschwindigkeiten werden nach jedem Integrationsschritt mit einem Faktor  $\lambda$  skaliert:

$$\lambda = \left( 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.44)$$

Der Thermostatparameter  $\tau$  stellt die charakteristische Relaxationszeit dar, und  $T_0$  ist der Sollwert der Temperatur. Die Skalierung (1.44) ändert nach jedem Schritt die Temperatur um den Beitrag  $(T_0 - T)\delta t/\tau$  und regelt damit die Temperatur  $T$  immer in Richtung des Sollwertes  $T_0$ . Der Berendsen-Thermostat erhält sowohl den Gesamtimpuls als auch den Gesamtdrehimpuls des Systems. Die Systeme, die durch den Berendsen-Thermostaten kontrolliert werden, entsprechen allerdings nicht der kanonischen Gesamtheit; Trotzdem wird dieser Thermostat oft benutzt, z.B. bei der Thermalisierung des Systems.

Ein weiterer, sehr wichtiger deterministischer Thermostat stammt von Nosé und Hoover [43, 44]. Sie führen einen zusätzlichen Freiheitsgrad  $s$  mit der Masse  $Q$  ein, der das Wärmebad repräsentiert und mit welchem das System Wärme austauschen kann. Der Thermostatparameter  $Q$  kontrolliert die Stärke der Temperaturfluktuationen.

Die Herleitung der Bewegungsgleichungen eines Systems unter Kontrolle des Nosé-Hoover-Thermostaten ist kompliziert und wird hier nicht aufgeführt. Zum Verständnis des Algorithmus werden nur die wesentlichen Merkmale erläutert. Die Kopplung zu dem neuen Freiheitsgrad erfolgt über die Skalierung der Geschwindigkeiten:

$$\mathbf{v}'_i = s \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (1.45)$$

Die Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten führt zu einer zusätzlichen Kraft, die proportional zu der Geschwindigkeit ist und wie eine Reibungskraft wirkt:

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \frac{1}{m_i} (\mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{v}_i) \quad (1.46)$$

Der Reibungskoeffizient  $\zeta$  kann sowohl positiv als auch negativ sein und dient dem Zweck, die thermische Energie  $K$  des Systems im Mittel dem Sollwert  $K_0 = \frac{N_f}{2} k_B T_0$  anzupassen [45]. Im Gegensatz zu dem Berendsen-Thermostaten ist hier nicht der Reibungskoeffizient  $\zeta$ , sondern seine zeitliche Ableitung proportional zu der Abweichung von der gewünschten Temperatur:

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{\tau^2} \left[ \frac{T}{T_0} - 1 \right]. \quad (1.47)$$

Dabei ist  $\tau$  eine charakteristische Relaxationszeit, die die Stärke der Anbindung an das Wärmebad beschreibt.

Die Dynamik des Systems, die durch Integration der Bewegungsgleichungen (1.46), (1.35) und (1.47) entsteht, entspricht einer kanonischen Gesamtheit, was die besondere Rolle und Beliebtheit des Nosé-Hoover-Thermostaten erklärt.

### 1.4.5 Nachbarschaftslisten

Die Integration der Bewegungsgleichungen in einer MD-Simulation mit Paarwechselwirkungspotential benötigt  $O(N^2)$  Rechenoperationen, weil die Kraft auf ein Atom von den Positionen aller anderen Atome abhängt. Dieses Problem verschärft sich, wenn man periodische Randbedingungen einführt, weil auch die Wechselwirkungen mit den periodischen Abbildungen der Simulationsbox berücksichtigt werden müssen. Das führt zu einem sehr schlechten Skalierungsverhalten der Rechenzeit. Um die Leistung der Simulation zu verbessern, schneidet man das Potential ab einer bestimmten Reichweite  $r_c$  ab, die man Cutoff-Radius nennt. Diese Methode ist auf kurzreichweitige Potentiale wie Lennard-Jones sehr gut anwendbar. Für den typischerweise angenommenen Wert  $r_c = 2.5\sigma$  ist die Wechselwirkungsstärke um den Faktor 61.3 schwächer als beim Gleichgewichtsabstand.

Die Einführung eines Cutoff-Radius erlaubt es, die Zahl der zu berechnenden Kräfte deutlich zu reduzieren, weil nur die Atome im Abstand  $r < r_c$  in die Berechnung eingehen. Die Bestimmung der Atome, die sich in Reichweite des Potentials befinden, erfolgt mit Hilfe von Nachbarschaftslisten. Die Methode von Verlet [36] führt für jedes Atom eine Liste ein, in der die Atome mit  $r < r_v$  gespeichert werden, wobei  $r_v > r_c$  gilt. Anschaulich kann man

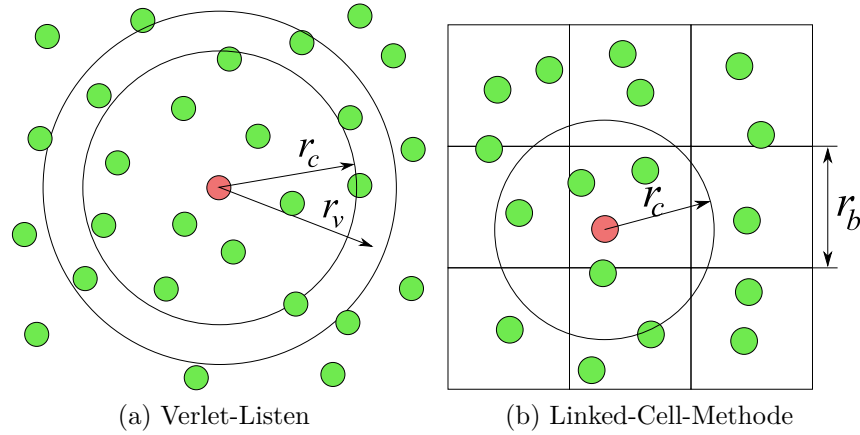


Abbildung 1.5: Effiziente Bestimmung der Nachbarschaftslisten mit Hilfe der Verlet-Listen und der Linked-Cell-Methode. In den beiden Abbildungen ist ein Cutoff-Kreis um das Zentralatom (rosa) gezeichnet.

es sich mit Hilfe der Abbildung 1.5a vorstellen. Die Suche nach den Nachbarn mit  $r < r_c$  kann damit erheblich beschleunigt werden, weil nur Atome aus der Verlet-Liste in Betracht gezogen werden. Wegen der Bewegung der Atome muss die Liste in regelmäßigen Zeitabständen aktualisiert werden.

Ein weiterer Ansatz zur effizienten Verwaltung der Nachbarn ist die sogenannte Linked-Cell-Methode [46] (siehe Abbildung 1.5b). Dabei teilt man die Simulationsbox in kleinere Boxen mit den Seitenlängen  $r_b > r_c$  auf. Wegen der endlichen Reichweite müssen für die Kraftberechnungen nur die Atome in den benachbarten Boxen berücksichtigt werden.

Die Verwendung von Nachbarschaftslisten erlaubt es, das Skalierungsverhalten der Rechenzeit von  $O(N^2)$  auf  $O(N \cdot N_{nb})$  abzusinken, weil jedes Atom im Schnitt dieselbe Zahl an Nachbarn  $N_{nb}$  hat. In der Praxis ist die Skalierung aber etwas schlechter, weil die Listen immer neu berechnet werden müssen.

# Kapitel 2

## Das Modell

### 2.1 Beschreibung des Modells

Unser KMC-Modell beschreibt die Diffusion der Atome in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristall. Die möglichen Positionen der Atome werden auf die festen Gitterplätze eingeschränkt. Die KMC-Methode erfordert im Gegensatz zur gewöhnlichen Monte-Carlo-Simulation die Kenntnis aller erlaubten Prozesse zu jedem Zeitpunkt der Simulation. Aus diesem Grund müssen Annahmen über die Menge der erlaubten Diffusionsprozesse gemacht werden. Unser Modell führt folgende Einschränkungen ein:

- Ein Atom darf sich nur auf festen fcc-Gitterpositionen befinden.
- Die Diffusion findet nur durch Bewegung der Atome zu einem der benachbarten freien Gitterplätze statt.
- Die Koordinationszahl des Atoms am Zielplatz muss größer als eins sein.

Die erste Einschränkung wird durch die Kristallsymmetrie des Lennard-Jones-Potentials diktiert: Wegen der Richtungsunabhängigkeit der Wechselwirkung kondensiert ein System aus Lennard-Jones-Atomen in einem fcc-Kristall. Die Verschiebungen der Atome, bedingt durch elastische Effekte, spielen bei moderaten Temperaturen keine Rolle, weswegen man die Näherung eines perfekten Gitters verwenden darf. Diese Annahme wird im Kapitel 3.1 durch Analyse der statischen Energiebarrieren bestätigt.

Ein kritischer Punkt bei der Erzeugung des fcc-Kristallgitters ist die Wahl der interatomaren Abstände. Werden nämlich die Atompositionen mit einer falschen Gitterkonstanten initialisiert, wird der Kristall unter Zug- bzw.

Druckspannung stehen und die Bindungsenergien können nicht richtig berechnet werden. Bei der Arbeit mit dem fcc-Kristall ist es vorteilhafter, den Nächste-Nachbar-Abstand  $r_{NN}$  als Längeneinheit zu benutzen. Dieser ist mit der Gitterkonstanten  $a$  durch folgende Beziehung verknüpft:

$$r_{NN} = \frac{a}{\sqrt{2}}. \quad (2.1)$$

Die Beschränkung der möglichen Zielplätze für die Diffusion auf die nächsten Nachbarn kann durch zwei Argumente begründet werden. Erstens hat die Arbeit von Boisvert [47] gezeigt, dass die Energiebarriere für sogenannte „korrelierte“ Hüpfprozesse, die ein Atom über den nächsten Nachbarplatz hinaus bringen, linear mit der Zahl der zu überquerenden Sattelpunkte anwächst:

$$E_a(n) = n \cdot E_a. \quad (2.2)$$

Dabei wurde mit  $E_a$  die Aktivierungsenergie für das „einfache“ Hüpfen und mit  $E_a(n)$  die Barriere für einen Diffusionspfad zu einem  $n$ -nächsten Nachbarn bezeichnet. Bei moderaten Temperaturen werden somit die Prozesse mit  $n > 1$  viel seltener auftreten als die einfachen und können damit vernachlässigt werden. Ein weiteres Argument ist der rechnerische Aufwand, der mit der Implementierung von „langen“ Hüpfprozessen verbunden ist. Das Berücksichtigen von Sprüngen zu den übernächsten Nachbarn würde die Simulation viel langsamer und das Modell unnötig komplex machen.

Die Forderung nach zwei oder mehr nächsten Nachbaratomen am Zielplatz der Diffusion kann durch eine einfache Überlegung begründet werden. Die Desorption der Atome ins Vakuum, also zu den Gitterplätzen mit der Koordinationszahl  $z = 0$ , ist ein energetisch sehr aufwändiger Prozess. Dabei müssen alle bestehenden Bindungen des Atoms gebrochen werden. Außerdem kann das freifliegende Atom aufgrund der Einschränkung auf die festen fcc-Atompositionen in dem Modell nicht sinnvoll repräsentiert werden. Die Implementierung einer solchen Atomwolke über der Partikeloberfläche benötigt zusätzliche Annahmen und gehört nicht zu dem untersuchten Problem. Wie die Molekulardynamiksimulation im Kapitel 4 zeigen wird, ist die Evaporation der Oberflächenatome ein sehr seltener Prozess und deswegen werden solche Diffusionspfade verboten.

Die Zielplätze, die nur einen besetzten Nachbarn haben, können nicht energetisch stabil sein, weil das Atom dort von den restlichen Atomen angezogen würde. Solche Gitterstellen können nicht als „Bindungsplätze“ bezeichnet werden und werden daher aus der Liste der erlaubten Prozesse ausgeschlossen.



## 2.1 Beschreibung des Modells

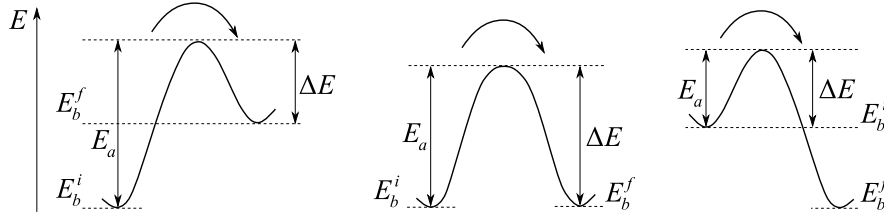


Abbildung 2.1: Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_a$  für drei mögliche Anordnungen der Bindungsenergien  $E_b^i$  und  $E_b^f$ .

Die Raten für die Diffusionsprozesse werden nach der Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

In den meisten Arbeiten [48, 49], die sich mit der KMC-Simulationen des Oberflächenwachstums befassen, wird die gleiche Versuchsfrequenz für alle möglichen Diffusionsprozesse angenommen, so auch in unserem Modell. In die Berechnung der Rate gehen die Aktivierungsenergie  $E_a$  und die Temperatur  $T$  der Simulation ein.

Die richtige Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Diffusionsprozesse ist entscheidend für die Qualität einer KMC-Simulation. Die Energiebarriere für einen Diffusionsprozess ist die Differenz zwischen der Energie am Sattelpunkt und am Ausgangspunkt. Das Problem bei der Berechnung der Aktivierungsenergie ist die Bestimmung der Position des Sattelpunktes und der dazugehörigen Bindungsenergie. Es ist prinzipiell möglich, alle Sattelpunktenergien genau zu berechnen [50]. Im Fall unseres Modells ist aber die Zahl der möglichen Konfigurationen der lokalen Nachbarschaft sehr groß, so dass eine solche Behandlung der Aktivierungsenergien nicht praktikabel ist. Stattdessen benutzen wir in unserem Modell einen einfacheren Ansatz.

Die Berechnung der Energiebarriere  $E_a$  in unserem Modell wird in der Abbildung 2.1 erläutert. Betrachten wir zwei benachbarte Gitterplätze, an denen ein Atom die Bindungsenergien  $E_b^i$  bzw.  $E_b^f$  hat. Damit das Atom vom Startplatz zum Zielplatz gelangt, muss es mindestens die Energie  $E_b^f - E_b^i$  aufbringen, falls diese positiv ist. In unserem Modell wird zu dieser Energie ein konstanter Beitrag  $\Delta E$  addiert, um die Energiebarrieren für die Diffusion auf den Facetten zu modellieren:

$$E_a = \max(E_b^f - E_b^i, 0) + \Delta E. \quad (2.4)$$

Man kann bezüglich  $E_b^i$  und  $E_b^f$  drei Fälle unterscheiden, wie in der Abbildung 2.1 zu sehen ist. Falls die Bindungsenergie am Zielplatz größer ist als

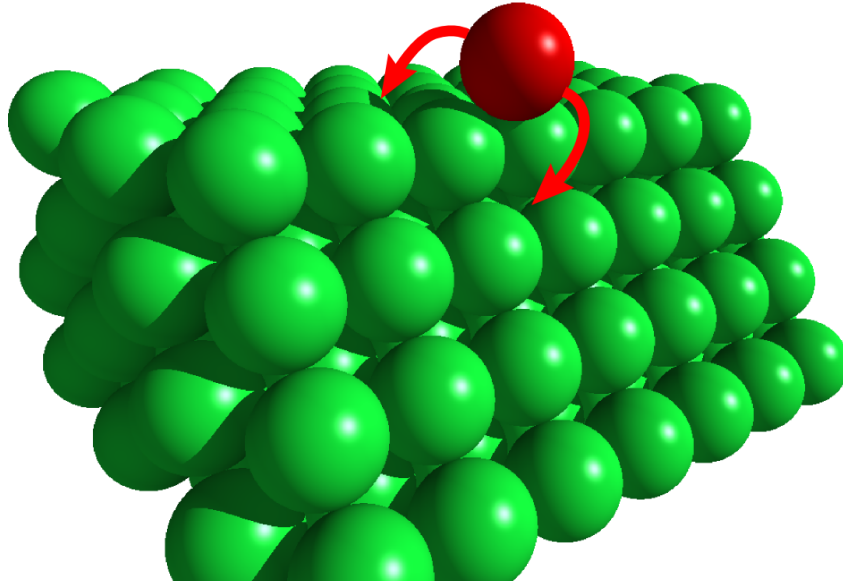


Abbildung 2.2: Instabilität eines Bindungsplatzes mit nur zwei Nachbarn.

am Startplatz, ist die Aktivierungsenergie eine Summe aus der Differenz der beiden Bindungsenergien und der zusätzlichen Barriere. Sind die beiden Bindungsenergien gleich, oder ist die Bindungsenergie am Zielplatz kleiner als am Startplatz, ist die Aktivierungsenergie gleich  $\Delta E$ . Unser Energiemodell stellt eine starke Vereinfachung der Realität dar und ist ein Kompromiss zwischen der Komplexität des untersuchten Problems und dem Rechenaufwand. Es ist zu bemerken, dass für die Diffusion zwischen den Bindungsplätzen mit gleicher Bindungsenergie  $E_b^i = E_b^f$  in Rahmen unseres Modells immer dieselbe Energiebarriere gilt.

Einen Spezialfall stellen die Zielplätze dar, die nur zwei besetzte Nachbarn haben. Solche Bindungsplätze sind energetisch instabil, wie die Abbildung 2.2 verdeutlicht. Die Abbildung zeigt eine Atomkonfiguration, in welcher das diffundierende Atom nur zwei nächste Nachbarn hat. Die Nachbaratome sind grün und das betrachtete Atom rot gezeichnet. Es ist offensichtlich, dass das rote Atom instabil gegenüber kleinen Verschiebungen in die Richtungen ist, die mit Pfeilen angedeutet sind. Somit sind solche Gitterstellen keine regulären Bindungsplätze und müssen gesondert behandelt werden. Betrachtet man die Bewegung eines Atoms über einen solchen Sattel, wird die Bindungsenergie an dieser als „instabil“ bezeichneten Position maximal, und somit entspricht ein solcher Platz dem Sattelpunkt der Bindungsenergie. Da-

mit folgt für die Berechnung der Aktivierungsenergie für Hüpfprozesse zu solchen Bindungsplätzen:

$$E_a = E_b^f - E_b^i. \quad (2.5)$$

Ein Atom kann an einer instabilen Position nicht gebunden werden. Nachdem ein Hüpfprozess zu einer instabilen Position ausgeführt wurde, wird das Atom anschließend zu einer der benachbarten stabilen Gitterstellen weiterbewegt. Die Wahl des Zielplatzes erfolgt dabei zufällig. Damit bestehen instabile Hüpfprozesse immer aus zwei Schritten und die Atome befinden sich während der gesamten Simulation stets an den stabilen Bindungsplätzen.

## 2.2 Die Implementierungsdetails

### 2.2.1 Wechselwirkungspotential

In unserem Modell werden die Wechselwirkungen zwischen den Atomen durch ein einfaches Lennard-Jones-Paarpotential [51] beschrieben. Für zwei Atome im Abstand  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  beträgt die potentielle Energie

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (2.6)$$

Im Folgenden wird der Übersichtlichkeit halber  $r_{ij}$  mit  $r$  bezeichnet. Die Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf des Potentials. Der Parameter  $\epsilon$  legt die Energieskala fest und bestimmt die Tiefe der Potentialmulde. Der Parameter  $\sigma$  ist die charakteristische Längeneinheit des Potentials. Das Potential hat einen Nulldurchgang bei  $r = \sigma$  und ein Minimum bei  $r = \sigma\sqrt[6]{2}$ .

Physikalisch hat der anziehende Term seinen Ursprung in der Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Atomen und der erste Term stellt die gegenseitige Abstoßung der Elektronenwolken von Atomen dar. Der erste Term sollte deswegen eine exponentielle Abhängigkeit vom Atomabstand besitzen. Das Argument für die Verwendung einer  $r^{-12}$ -Abhängigkeit ist der Rechenaufwand. Der erste Term in der Gleichung (2.6) ist nämlich gleich dem Quadrat des zweiten Terms, was eine effiziente Berechnung der Energie erlaubt.

Das Lennard-Jones-Potential kann die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen sehr gut beschreiben [52, 53]. Wir benutzen das Lennard-Jones-Potential, weil es wegen seiner Einfachheit sehr weit verbreitet und untersucht worden ist, und weil uns in erster Linie eher die generischen Eigenschaften des Systems und weniger materialspezifische Einzelheiten interessieren.

Wie im Kapitel 1.4 beschrieben wurde, werden die Wechselwirkungen in den MD-Simulationen oft ab einem Cutoff-Radius  $r_c$  abgeschnitten. Dieses

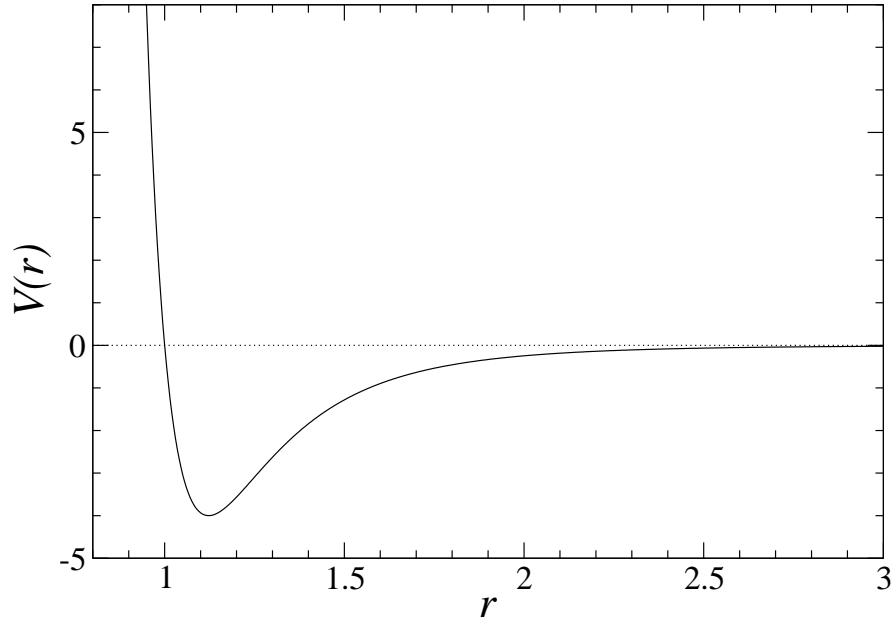


Abbildung 2.3: Verlauf des Lennard-Jones-Potentials mit den Parameterwerten  $\epsilon = 1$  und  $\sigma = 1$ .

Vorgehen erspart Rechenzeit und ist durch den starken Abfall des Wechselwirkungspotentials mit dem Abstand gerechtfertigt. Dieses Abschneiden führt jedoch zu einer Unstetigkeit im Verlauf der Wechselwirkungsenergie, die sich dann in der Nichterhaltung der Gesamtenergie des untersuchten Systems widerspiegelt. Die Unstetigkeit kann man vermeiden, indem man das Potential nach oben verschiebt:

$$V_s(r) = \begin{cases} V(r) - V(r_c), & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (2.7)$$

Die Kraft auf ein Atom  $i$ , die sich aus der Wechselwirkung mit dem Atom  $j$  ergibt, lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{dV(r_{ij})}{d\mathbf{r}_i} = \frac{24\epsilon}{\sigma} \left( 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right) \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \quad (2.8)$$

Es ist möglich, die Berechnung von (2.8) effizienter zu gestalten, indem man den Faktor  $1/r_{ij}$  ausklammert. Damit erspart man sich das Ziehen der Wurzel bei der Berechnung von  $r_{ij}$ , weil nur die geraden Potenzen von  $r_{ij}$  in dem Ausdruck auftreten.

Größe	Dimensionslose Größe	Umrechnung aus SI
Länge	$r^*$	$r/\sigma$
Masse	$m^*$	$m/M$
Energie	$E^*$	$E/\epsilon$
Temperatur	$T^*$	$k_B T/\epsilon$
Zeit	$t^*$	$t\sqrt{\epsilon/M} \frac{1}{\sigma}$
Kraft	$F^*$	$F \frac{\sigma}{\epsilon}$

Tabelle 2.1: Umrechnung einiger physikalischer Größen in reduzierte Einheiten. Die mit einem Stern indizierten Größen werden in reduzierten Einheiten gemessen.

### 2.2.2 Reduzierte Einheiten

Die Form des Lennard-Jones-Potentials (2.6) legt es nahe, eine spezielle Wahl der Simulationseinheiten zu treffen. Benutzt man  $\sigma$  als Einheit der Länge und  $\epsilon$  als Einheit der Energie, sieht die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen besonders einfach aus:

$$V(r) = 4 \left( \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right). \quad (2.9)$$

In einer MD-Simulation wird oft die Masse eines Atoms als die dritte Basisgröße benutzt:  $M = 1$ . Die Wahl von Energie, Länge und Masse als Basiseinheiten erlaubt es, alle anderen Größen in dimensionslosen bzw. reduzierten Einheiten [54] auszudrücken. Einige wichtige davon sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die Umrechnung dieser Größen in die entsprechenden SI-Einheiten erfolgt jeweils durch Bilden der Umkehrfunktion zu dem in der dritten Spalte angegebenen Ausdruck.

Den großen Vorteil der reduzierten Einheiten in Lennard-Jones-Systemen kann man anhand der Gleichung (2.9) erkennen. Die Stärke der Wechselwirkung, geschrieben in dimensionsloser Form, hängt *nicht* von den Werten der Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  ab. Damit beschreibt z.B. eine Simulation bei  $T^* = 0.3$  eine ganze Schar von Lennard-Jones-Systemen, für die  $T = 0.3\epsilon/k_B$  gilt. Das sind z.B. Argon bei  $T = 35.71$  K oder Neon bei  $T = 10.74$  K. Bei der Umrechnung sind als Parameter  $\epsilon_{Ar} = 10.323$  meV [52] und  $\epsilon_{Ne} = 3.084$  meV [53] benutzt worden.

Ein anderer Grund für die Wahl von reduzierten Einheiten ist die endliche Genauigkeit der numerischen Operationen an Gleitkommazahlen. Die meisten physikalischen Größen, wie Atomabstand oder Versuchsfrequenz, sind entweder sehr groß oder sehr klein gegenüber eins. Bei den Operationen an solchen Zahlen können Über- bzw. Unterläufe entstehen, welche die Rechnungen verfälschen. Die reduzierten Größen sind dagegen in der Regel von der

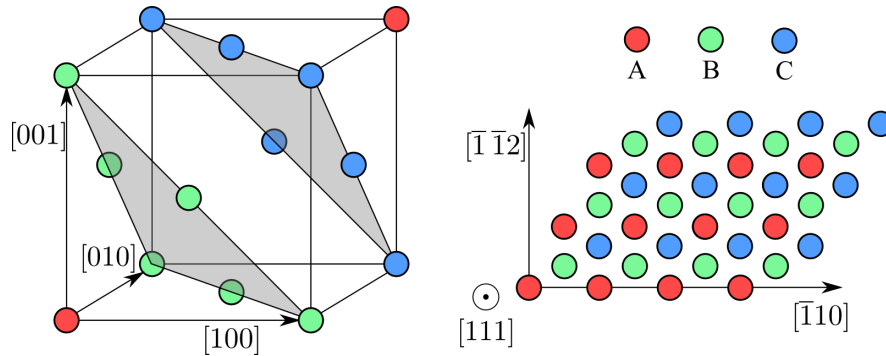


Abbildung 2.4: Anordnung der Atome in einem kubisch-flächenzentrierten Kristall. Der linke Teil des Bildes zeigt die Einheitszelle, wobei die Farben die Zugehörigkeit der Atome zu unterschiedlichen (111) Ebenen kennzeichnen. Der rechte Teil des Bildes zeigt die Stapelfolge der Atome in unserer Simulation.

Größenordnung Eins. In meiner Arbeit werden, falls nicht anders erwähnt, reduzierte Einheiten benutzt und der Stern in der Bezeichnung weggelassen.

### 2.2.3 Kristallsymmetrie

Die Symmetrie des Kristalls spielt eine große Rolle bei der Implementierung des Simulationsmodells. In meiner Arbeit wird die fcc-Kristallstruktur für die Positionen der Atome gewählt. Der Grund dafür ist die Isotropie des Lennard-Jones-Potentials. Da die Wechselwirkung nur von den Abständen zwischen den Atomen abhängt, kristallisiert das System aus Lennard-Jones-Atomen in der dichtesten fcc-Packung. Außerdem besitzen viele in der Natur vorkommende Elemente die fcc-Kristallstruktur, wie z.B. die Übergangsmetalle Al, Ni, Cu. Das Verständnis der Kristallsymmetrie ist für unsere Simulation besonders wichtig, weil sie die Wahl der erlaubten Diffusionsprozesse und die Berechnung der Bindungsenergien entscheidend beeinflusst.

Die Symmetrie des Gitters ist in der Abbildung 2.4 veranschaulicht. Der linke Teil der Abbildung zeigt die Einheitszelle des Kristalls mit den drei kristallographischen Raumrichtungen. Die grauen Flächen repräsentieren die (111) Ebenen und die farbliche Kodierung zeigt die Zugehörigkeit der Atome zu den einzelnen Ebenen an.

In unserer Simulation werden die Atome so angeordnet, dass die [111] fcc-Richtung mit der  $z$ -Achse zusammenfällt. Die  $x$ -Achse entspricht dann der  $[\bar{1}10]$  und die  $y$ -Achse der  $[\bar{1}\bar{1}2]$  Richtung. Die Anordnung ist ursprünglich so gewählt worden, um die Diffusion von Adatomen auf einer (111) Oberfläche

zu simulieren. Mit der gewählten Anordnung der Atome ist es möglich, eine unendlich ausgedehnte (111) Oberfläche durch die Anwendung periodischer Randbedingungen in  $x$ - und  $y$ -Richtungen herzustellen.

Der rechte Teil der Abbildung 2.4 zeigt die Projektion des fcc-Kristalls auf eine einzige (111) Ebene. Die unterschiedlichen Farben markieren Atome aus jeweils gleichen ursprünglichen (111) Ebenen. Man kann sehr leicht die  $ABC \dots$  Stapelfolge des fcc-Kristalls erkennen. Jeder Gitterplatz hat sechs nächste Nachbarplätze in derselben (111) Ebene, die sich im Abstand  $r_{NN}$  befinden. Die Gesamtzahl der nächsten Nachbarn in den beiden benachbarten Ebenen ist sechs, was zu einer Gesamtzahl von 12 nächsten Nachbarn führt.

In der Simulation werden Wechselwirkungen zwischen Atomen bis zum viertnächsten Nachbarn berücksichtigt, um den in den MD-Simulationen typischen Cut-off Abstand  $r_c = 2.5\sigma$  zu reproduzieren.

### 2.2.4 Die Gitterkonstante

Die Beschränkung der Atompositionen auf reguläre fcc-Gitterpunkte erfordert eine sorgfältige Wahl des interatomaren Abstandes. Der Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen in Inneren des Kristalls liegt nämlich nicht bei dem Minimum  $r = \sqrt[6]{2}\sigma$  des Lennard-Jones-Potentials. Die Wechselwirkungen mit den zweitnächsten, drittnächsten und noch weiter entfernten Atomen verändern den Gleichgewichtsabstand.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtabstandes betrachten wir die potentielle Energie eines Kristalls aus fcc-angeordneten Atomen, die durch das Lennard-Jones-Potential miteinander wechselwirken. Mit geeigneter Nummerierung lässt sich die potentielle Energie des Systems aus  $N$  Atomen bei  $T = 0$  und  $p = 0$  wie folgt hinschreiben:

$$E_{\text{bulk}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \delta_i \left( \sum_{j \in \Gamma_1(i)} \delta_j V(r_{ij}) + \sum_{k \in \Gamma_2(i)} \delta_k V(r_{ik}) + \dots \right). \quad (2.10)$$

Der Index  $i$  durchläuft dabei alle Gitterpositionen,  $\Gamma_1(i)$  bezeichnet die Indizes der nächsten und  $\Gamma_2(i)$  die der zweitnächsten Nachbarn des Gitterplatzes  $i$ . Die in der Formel ausgelassenen weiteren Terme enthalten Wechselwirkungen mit den drittnächsten, viertnächsten und weiter entfernten Nachbarn. Die Symbole  $\delta_i$  nehmen die Werte 1 oder 0 an, je nachdem, ob der Gitterplatz  $i$  besetzt ist oder nicht.

Unter der Annahme eines perfekten fcc-Kristalls mit vollständig besetzten Gitterplätzen ( $\delta_i = 1, \forall i$ ) kann man den Abstand zwischen den nächsten Nachbarn analytisch bestimmen. Wir beschränken uns zuerst auf die Wechselwirkungen mit den nächsten und übernächsten Nachbarn und führen

den Nächste-Nachbar-Abstand  $r_{NN}$  und den reduzierten Abstand  $x = \frac{r_{NN}}{\sigma}$  ein. Jeder Gitterplatz hat 12 nächste und 6 übernächste Nachbarplätze, die sich jeweils im Abstand  $r_{NN}$  und  $r_{NN}\sqrt{2}$  befinden. Durch das Einsetzen des Lennard-Jones-Potentials ergibt sich folgender Ausdruck:

$$E_{\text{bulk}} = \frac{1}{2}N4\epsilon \left( 12 \left( x^{-12} - x^{-6} \right) + 6 \left( x^{-12}2^{-6} - x^{-6}2^{-3} \right) \right) \quad (2.11)$$

$$= 24N\epsilon \left( x^{-12} \left( 1 + 2^{-7} \right) - x^{-6} \left( 1 + 2^{-4} \right) \right) \quad (2.12)$$

Im Gleichgewichtsabstand nimmt die Gesamtenergie des Kristalls ein Minimum an, und entsprechend ist auch die Energie pro Atom minimal:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial E_{\text{bulk}}}{\partial x} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.13)$$

Diese Bedingung liefert einen Ausdruck für den Gleichgewichtswert der Variablen  $x$ :

$$x_{\text{eq}}^6 = 2 \frac{1 + 2^{-7}}{1 + 2^{-4}} \quad (2.14)$$

Durch Einsetzen von  $x = r_{NN}/\sigma$  ergibt sich folgender Gleichgewichtsabstand zwischen benachbarten Atomen:

$$r_{NN} = \sigma \sqrt[6]{2 \frac{1 + 2^{-4}}{1 + 2^{-7}}} \approx 1.1126\sigma. \quad (2.15)$$

Dieser Wert ist kleiner als die Position des Minimums für das Lennard-Jones-Potential  $2^{1/6} \approx 1.1225$ . Wenn man außer zweinächsten auch die dritt- und viertnächsten Nachbarn in die Berechnung mitnimmt, kann man den Gleichgewichtsabstand der Nachbaratome analog berechnen:

$$r_{NN} = \sigma \sqrt[6]{2 \frac{1 + 2^{-7} + 2 \cdot 3^{-6} + 2^{-12}}{1 + 2^{-4} + 2 \cdot 3^{-3} + 2^{-6}}} \approx 1.0982\sigma. \quad (2.16)$$

Man erkennt die Tendenz, dass die Gitterkonstante kleiner wird, wenn immer mehr Wechselwirkungspartner eines Atoms in die Berechnung eingehen.

Die Asymmetrie des Lennard-Jones-Potentials führt zu der Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen den Atomen mit dem Anstieg der Temperatur. Die Untersuchung der Tracerdiffusion im Kapitel 3.2 zeigte, dass dieser Abstand linear mit der Temperatur anwächst. In unseren KMC-Simulationen betrachten wir die Wechselwirkungen mit bis zu viertnächsten Nachbarn bei endlichen Temperaturen und deswegen wurde (2.16) der Wert

$$r_{NN} = 1.10\sigma \quad (2.17)$$

als Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen gewählt.



### 2.2.5 Die Bindungsenergie eines Atoms

Unter der Bindungsenergie eines Atoms verstehen wir die Differenz der potentiellen Energien des Systems mit und ohne Atom. Ein Problem bei der Bestimmung dieser Energie stellt die Tatsache dar, dass das Testatom die Positionen der übrigen Atome im System verändert. Betrachten wir nun das „ungestörte“ System mit den Atompositionen  $\mathbf{r}_i, i = 1 \dots N-1$  und das System *mit* Testatom und Atompositionen  $\mathbf{r}'_i, i = 1 \dots N$ . Die Gesamtenergie des ungestörten Systems lässt sich durch die Paarwechselwirkungen ausdrücken:

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} V(r_{ij}). \quad (2.18)$$

Dabei wurden die Abstände zwischen den Atomen  $i$  und  $j$  als  $r_{ij}$  bezeichnet. Das „gestörte“ System hat die Energie

$$E' = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V(r'_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} V(r'_{ij}) + \sum_{i=1}^{N-1} V(r'_{iN}) = E'_0 + \sum_{i=1}^{N-1} V(r'_{iN}). \quad (2.19)$$

Der erste Term enthält nur die Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Teilsystems ohne Testatom und der zweite Term ist die Summe der Wechselwirkungen aller Atome mit dem Testatom. Sind die Störungen der Atompositionen relativ klein, gilt näherungsweise  $E'_0 \approx E_0$ , und man kann die Bindungsenergie des Testatoms einfach durch Summation der Wechselwirkungen mit allen anderen Atomen ausdrücken:

$$E_b = E' - E_0 = E'_0 + \sum_{i=1}^{N-1} V(r'_{iN}) - E_0 \approx \sum_{i=1}^{N-1} V(r'_{iN}). \quad (2.20)$$

In der KMC-Simulation sind die Positionen aller Atome auf feste fcc-Positionen beschränkt, was gleichbedeutend mit  $r'_{ij} = r_{ij}$  ist. In diesem Fall ist die Bindungsenergie des Testatoms genau

$$E_b = \sum_{i=1}^{N-1} V(r_{iN}). \quad (2.21)$$

Der Ausdruck (2.21) beschreibt die bekannte bond-counting Methode [55, 56] zur Bestimmung der Bindungsenergie. Die Anwendung dieser Methode ist berechtigt, wenn die elastischen Verzerrungen der Positionen der Umgebungsatome vernachlässigbar sind.

Abbildung 2.5 zeigt die Positionen der verschieden weit entfernten Nachbarn eines Atoms in einem fcc-Kristall. Die Nachbarn befinden sich in Schalen

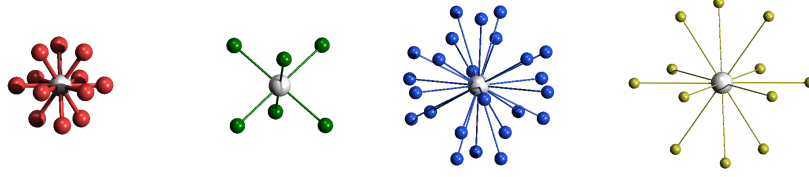


Abbildung 2.5: Positionen der Nachbaratome in einem fcc-Gitter. Von links nach rechts werden die nächsten, zweitnächsten, drittnächsten und die viertnächsten Nachbarn gezeigt.

wachsender Radien. Der Abstand zu den nächsten Nachbarn ist  $r_{NN}$  und die  $k$ -nächste Schale hat den Radius  $r_{NN}\sqrt{k}$ . Damit kann man die Bindungsenergie durch einfache Summation der Paarwechselwirkungen berechnen:

$$E_b = n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + n_4 E_4. \quad (2.22)$$

Als  $n_i$  wurde die Anzahl der besetzten Gitterplätze in der Schale  $i$  bezeichnet, und  $E_i$  sind die Stärken der Wechselwirkungen:

$$E_i = V(r_{NN}\sqrt{i}).$$

Insgesamt gibt es 12 nächste, 6 zweitnächste, 24 drittnächste und 12 viertnächste Nachbarplätze. Da die Abstände im Kristall sich während der Simulation nicht ändern, reicht es, die Werte von  $E_i$  einmal am Anfang der Simulation auszurechnen, was einen erheblichen Anteil an Rechenzeit spart.

### 2.2.6 Verwaltung der Ratenliste

Eine KMC-Simulation benötigt stets eine aktualisierte Liste der Raten für *alle* möglichen Diffusionsprozesse, und das Verwalten dieser Liste stellt eine große Herausforderung dar.

Die Rate eines Prozesses gibt die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit an, dass dieser ausgeführt wird. Eine KMC-Simulation benötigt also einen Algorithmus, der die einzelnen Prozesse  $i$  gemäß der Regel

$$p(i) \propto \nu_i \quad (2.23)$$

zufällig auswählt. Die einfachste Methode, die eine Rate aus der Liste mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu ihrem Wert auswählt, ist die Methode der partiellen Summen. Betrachten wir eine Liste der Raten  $\{\nu_i\}$  mit

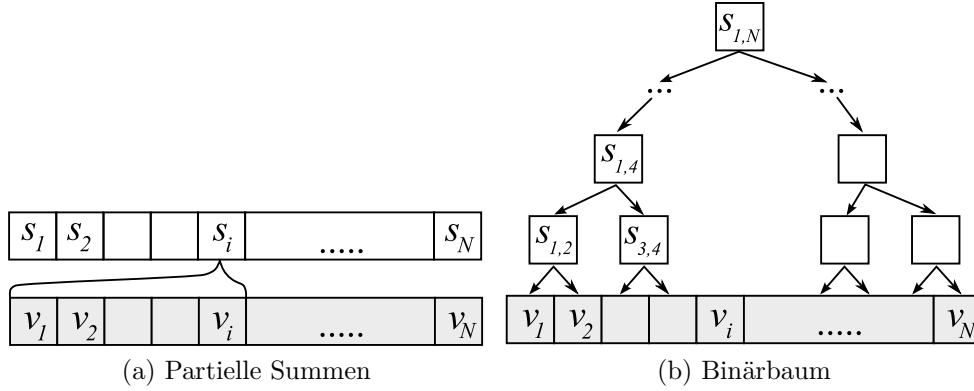


Abbildung 2.6: Hilfsstrukturen zur effizienten Suche nach einer zufälligen Rate.

$i = 1, \dots, N$ . Man führt dann eine Liste von partiellen Summen  $\{s_i\}$  ein, die folgendermaßen definiert ist:

$$s_i = \sum_{j=1}^i \nu_j. \quad (2.24)$$

Die Wahl einer zufälligen Rate erfolgt durch folgende Vorschrift: Man zieht eine gleichverteilte Zufallszahl  $z \in (0, \nu_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \nu_i)$  und sucht nach dem Index  $j$ , für den gilt

$$s_{j-1} < z < s_j. \quad (2.25)$$

Der Prozess mit der Rate  $\nu_j$  erfüllt offenbar das Kriterium (2.23). Je größer die Rate  $\nu_i$  eines Prozesses  $i$  ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Zufallszahl zwischen  $s_{i-1}$  und  $s_i$  liegt. Der Aufbau einer Liste von partiellen Summen ist in der Abbildung 2.6a skizziert.

Eine weitere Methode, die eine effiziente Suche einer zufälligen Rate nach dem Kriterium (2.23) ermöglicht, ist die binäre Suchmethode [57, 58]. Man baut einen sogenannten vollständigen Binärbaum auf, der die Werte der Raten in seinen Blättern speichert. Ein Binärbaum besteht aus Knoten, wobei jeder Knoten zwei Kindknoten und einen Elternknoten besitzt. Die Blätter haben keine Kindknoten und die sog. Wurzel hat keinen Elternknoten. Ein Baum heißt vollständig, wenn die Zahl der Knoten zwischen der Wurzel und jedem Blatt gleich ist. Diesen Abstand nennt man die Tiefe des Baumes.

Speichert man in jedem Knoten die Summe der Werte beider Kindknoten, dann ist eine besonders effiziente Suche nach einer zufälligen Rate möglich. Abbildung 2.6b zeigt den Aufbau eines Binärbaumes. Der Suchalgorithmus ist dabei der folgende: Man zieht wieder eine Zufallszahl  $z \in (0, \nu_{\text{tot}})$  und

wählt die Wurzel aus. Ist der Wert des linken Kindknotens größer als  $z$ , befindet sich die gesuchte Rate im linken Teilbaum, und der linke Kindknoten wird ausgewählt. Sonst befindet sich die Rate im rechten Teilbaum und man geht nach rechts. In diesem Fall muss von  $z$  der Wert des linken Kindknotens abgezogen werden. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis man zu einem Blatt gelangt. Die auf diese Weise gefundene Rate erfüllt (2.23). Die Suche in einem Binärbaum erfordert  $O(\log_2(N))$  Rechenschritte und ist die effizienteste Methode im Fall vieler unterschiedlicher Raten. Im Kapitel 5 werden die Leistungen der linearen Liste und des Binärbaumes genauer untersucht.

Die Art des untersuchten Problems kann den Aufwand, der mit der Aktualisierung der Ratenliste und der partiellen Summen verbunden ist, erheblich reduzieren. Eine generische KMC-Simulation benötigt  $O(N)$  Rechenoperationen zur Aktualisierung der Liste, wobei  $N$  die Zahl der Raten darstellt. Wenn von vornherein bekannt ist, dass die Prozessraten nur wenige unterschiedliche Werte annehmen können, kann diese Skalierung noch deutlich verbessert werden. Man greift dabei zu der sogenannten Binning-Methode [59]. Die Prozesse mit gleichen Raten werden zu Gruppen (Bins) zusammengefasst. Gibt es  $M$  Prozessgruppen mit unterschiedlichen Raten, kann eine zufällige Rate in nur  $O(M)$  Schritten ausgewählt werden. Im ersten Schritt wird nach dem Prinzip (2.25) eine Gruppe ausgewählt und im zweiten Schritt ein Prozess aus der Gruppe durch das Ziehen einer Zufallszahl direkt bestimmt.

### 2.2.7 Messgrößen

Während der KMC-Simulation werden mehrere Messgrößen aufgenommen. Dazu zählen vor allem die Simulationszeit, der Gyrationradius und die Gesamtenergie des untersuchten Systems. Wie bereits beschrieben, wird die Simulationszeit nach jedem Simulationsschritt um einen exponentiell verteilten Beitrag inkrementiert. Der Mittelwert der Verteilung ist invers proportional zu der Gesamtrate  $\nu_{\text{tot}}$ :

$$\langle \Delta t \rangle = \frac{1}{\nu_{\text{tot}}}.$$

Der Gyrationradius charakterisiert die geometrische Form des Partikels bzw. des Agglomerats und ist folgendermaßen definiert [60]:

$$R_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c)^2}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (2.26)$$

## 2.2 Die Implementierungsdetails

---

Dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Atome,  $m_i$  die Masse des Atoms  $i$ , und  $\mathbf{r}_c$  stellt den Massenschwerpunkt des Systems dar:

$$\mathbf{r}_c = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^N m_i}. \quad (2.27)$$

In unserer Simulation haben alle Atome gleiche Masse, es gilt also  $m_i = m_j$  für alle  $i$  und  $j$ . Damit vereinfacht sich die Gleichung (2.26) zu

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c)^2. \quad (2.28)$$

Als mittlere quadratische Abweichung der Atompositionen von dem Massenschwerpunkt ist der Gyrationradius ein Maß für die Verteilung der Atome im Raum. Für ein System aus  $N$  Atomen besitzt die sphärische Konfiguration den kleinsten Wert von  $R_g$ . Alle anderen Atomanordnungen besitzen einen größeren Gyrationradius, und damit kann  $R_g$  zur Beurteilung des Sintergrades benutzt werden. Die Gleichgewichtsform des Partikels in der KMC-Simulation ist in der Regel sehr nah zu der sphärischen Form, wobei sich je nach Temperatur Facetten mehr oder weniger stark ausbilden können. Damit ist der Gyrationradius bestens zur Charakterisierung des Sinterprozesses geeignet.

Die Gesamtenergie des Systems aus  $N$  Atomen, die durch das Potential  $V(r)$  wechselwirken, ist

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (2.29)$$

Im Laufe der Simulation nimmt die Gesamtenergie des Systems ab, weil die überschüssige Oberflächenenergie an das Wärmebad abgegeben wird und das Partikelsystem immer runder wird. Allerdings lässt der Gyrationradius wegen der kleineren Streuung eine bessere Beurteilung des Sintergrades zu.

Bei der Auswertung von Messdaten ist es oft notwendig, die Mittelwerte der untersuchten Größen und die entsprechenden Fehler auszurechnen. Der Mittelwert einer Messgröße  $A$  lässt sich nach  $N$  Messungen durch das einfache Mittel berechnen:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i. \quad (2.30)$$

Die Bestimmung der Fehler bei der Berechnung von (2.30) bedarf einer Annahme über die Form der Messdatenverteilung. In der Regel nimmt man an, dass die Fehler einzelner Messpunkte normalverteilt sind. Der wahre Mittelwert von  $A$  ist nicht bekannt und man kann ihn aus der Stichprobe  $\{A_i\}$

nicht bestimmen. Deswegen nutzt man den geschätzten Mittelwert  $\langle A \rangle$  zur Berechnung der Varianz [61]:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N-1} \sum (A_i - \langle A \rangle)^2. \quad (2.31)$$

Bei  $\sigma_A$  handelt es sich um einen unverzerrten Schätzwert der Standardabweichung einer Stichprobe. Der Faktor  $1/(N-1)$  kommt daher, dass der wahre Mittelwert der Verteilung nicht bekannt ist und stattdessen eine Schätzung benutzt wird.

Die Größe der Standardabweichung  $\sigma_A$  charakterisiert die Streuung einzelner Messungen  $A_i$ . Bei der Mittelung interessiert man sich in der Regel für den Fehler bei der Berechnung des Mittelwertes  $\langle A \rangle$ . Wenn jede Messung  $A_i$  mit der Unsicherheit  $\sigma_A$  behaftet ist, bedeutet es wegen (2.30) für die Unsicherheit von  $\langle A \rangle$ :

$$\sigma_{\langle A \rangle}^2 = \frac{\sigma_A^2}{N} \quad (2.32)$$

Mit steigender Zahl der Messungen wird damit  $\sigma_{\langle A \rangle}$  immer kleiner.

# Kapitel 3

## Optimierung der Modellparameter

### 3.1 Statische Energiebarrieren

#### 3.1.1 Motivation

Die genaue Kenntnis der Aktivierungsenergien aller Diffusionsprozesse ist entscheidend für die KMC-Simulation. Wegen der Komplexität der lokalen Umgebung der diffundierenden Adatome ist es sehr schwierig, alle Barrieren genau zu bestimmen. Der Grund dafür ist die große Zahl der möglichen Nachbarkonfigurationen. In erster Näherung hängt die Energiebarriere nur von der lokalen Nachbarschaft des Start- und Zielplatzes. In einem fcc-Kristall ergeben sich somit 18 Nachbarplätze, was theoretisch zu einer Zahl der Kombinationen von  $2^{18}$  führt. Viele davon sind aus Symmetriegründen identisch und manche gar nicht erlaubt, weil die Oberfläche als kompakt angenommen wird. Trotzdem scheint es nicht praktikabel, alle möglichen Kombinationen durchzugehen.

Damit man einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des Energiemodells hat, werden in diesem Kapitel einige Energiebarrieren unter Berücksichtigung der Gitterrelaxation bestimmt. Diese werden dann dazu benutzt, den Modellparameter  $\Delta E$  zu optimieren. Die berechneten Werte können auch zur Beurteilung der weit verbreiteten Energiemodelle wie das bond-counting angewendet werden.

#### 3.1.2 Beschreibung der Methode

Die Bestimmung der Energiebarrieren für unterschiedliche Diffusionspfade basiert auf der minimal energy path Methode [62, 63]. Man betrachtet ein

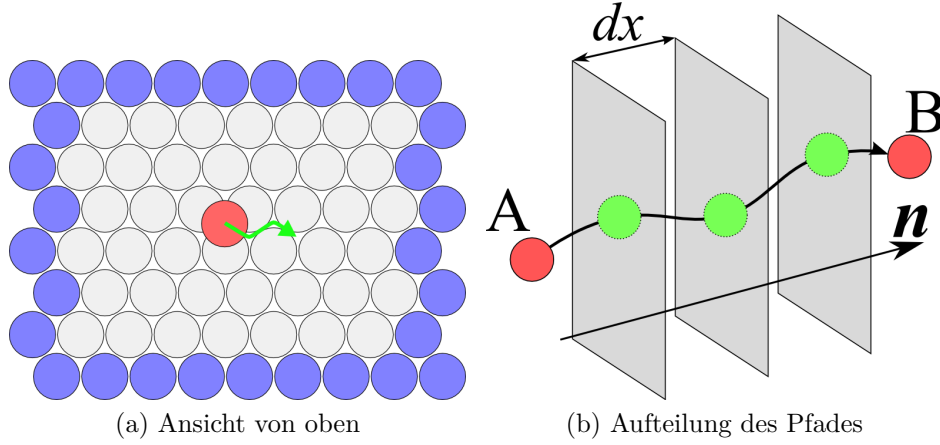


Abbildung 3.1: Illustration der minimal energy path Methode.

System, das aus einem Testatom und einem Substrat besteht. Das Substrat wird so präpariert, dass die lokale Umgebung des Testatoms der gewünschten Konfiguration entspricht. Die Hauptannahme der Methode besteht darin, dass die Bewegung des diffundierenden Atoms von einem Bindungsplatz zu dem nächsten viel langsamer ist, als die Relaxation des Gitters. Dadurch befindet sich das Adatom auf dem gesamten Weg immer im lokalen Minimum der potentiellen Energie. Der Verlauf der Bindungsenergie spiegelt dabei die potentielle Energielandschaft des Adatoms wieder.

Die Bestimmung der Energielandschaft erfolgt durch das Aufteilen des Diffusionspfades in kleine Abschnitte und der Berechnung der Gesamtenergie des relaxierten Systems an diesen Stützstellen. Die Verbindungsline zwischen den Bindungsplätzen  $A$  und  $B$  definiert die Bewegungsrichtung  $\mathbf{n}$  des Testatoms:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A}{|\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A|}. \quad (3.1)$$

Nach der Aufteilung des Weges in  $N$  kleine Abschnitte wird das Testatom an die Position  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_A + x_i \cdot \mathbf{n}$  platziert, und anschließend wird das gesamte System relaxiert. Die Verschiebung  $x_i$  entlang der Verbindungsline ist definiert als  $x_i = \frac{i}{N} |\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A|$ . Bei der Relaxation wird die Position des Testatoms auf die Ebene normal zu  $\mathbf{n}$  eingeschränkt, und alle restlichen Atome dürfen ihre Positionen beliebig ändern. Sobald die potentielle Energie des Systems ein Minimum erreicht hat, wird das Testatom in die nächste Ebene verschoben und der ganze Prozess wiederholt.

Abbildung 3.1 illustriert den Ablauf der minimal energy path Methode. Der linke Teil des Bildes zeigt schematisch die untersuchte Oberfläche von



oben. Die Farbkodierung unterscheidet zwischen drei Typen von Atomen: Die blau gezeichnete Atome befinden sich am Rand des Systems und sind fixiert. Sie sollen die Verzerrungen, die durch die Oberflächenspannung entstehen, minimieren. Die grauen Atome sind die beweglichen Substratatom, und rot ist das Testatom gezeichnet. Der grüne Pfeil zeigt schematisch den Pfad, den das Testatom nimmt.

Die Abbildung 3.1b zeigt die Aufteilung des Pfades in kleine Abschnitte, wobei die Substratatom aus Übersichtlichkeitsgründen nicht angezeigt werden. Die Position des Testatoms kann nur in den Ebenen normal zu der Bewegungsrichtung variieren, und die grün gezeichneten Kreise stellen die Positionen minimaler potentieller Energie dar. In den Simulationen wurde stets darauf geachtet, dass das Testatom sich weit vom Substratrand befindet, um Störungen durch fixierte Atome so klein wie möglich zu halten.

Nachdem die Energie des gesamten untersuchten Systems an jedem Stützpunkt des Diffusionspfades minimiert wurde, erhält man den Verlauf der potentiellen Energie des Gesamtsystems  $E_g(x)$ , den man zur Berechnung der Aktivierungsenergie nutzen kann. Dazu berechnet man noch den Referenzwert der Gesamtenergie des Systems ohne Testatom  $E_0$ . Die Bindungsenergie des Testatoms ist die Differenz zwischen den beiden Werten:

$$E_b(x) = E_g(x) - E_0. \quad (3.2)$$

Im weiteren Text wird diese Bindungsenergie als „exakt“ als Abgrenzung zu der modellierten Energie bezeichnet und mit der Abkürzung MEP (minimal energy path) in den Abbildungen dargestellt. Zum Vergleich wird in allen Abbildungen zusätzlich die modellierte Bindungsenergie mit der Abkürzung KMC präsentiert. Diese wurde durch die Abbildung der Position des Testatoms auf die nächstliegende fcc-Gitterposition und anschließende Berechnung der Bindungsenergie durch die bond-counting Methode bestimmt. Bei der Berechnung der bond-counting Energie wurden nicht die relaxierten, sondern die perfekten fcc-Atompositionen benutzt, um einen besseren Vergleich zu der KMC-Simulation zu haben. An dem Unterschied zwischen den exakten und modellierten Bindungsenergien kann man den Einfluss der Gitterrelaxationen erkennen.

Die Aktivierungsenergie für den Diffusionspfad von  $A$  nach  $B$  ergibt sich als Differenz zwischen der Sattelpunktsenergie  $E_s(A, B)$  und der Bindungsenergie am Startplatz  $E_b(A)$ .

Die Untersuchungen wurden an (111) und (100) fcc-Oberflächen durchgeführt. Die (111) Oberfläche ist so orientiert, dass die  $[111]$  Richtung parallel zur  $z$ -Achse und die  $[\bar{1}10]$  Richtung parallel zu  $x$ -Achse verlaufen. Die (100) Oberfläche hat die  $[100]$  als  $x$ - und die  $[010]$  als  $y$ -Achse. Um verschiedene

Diffusionspfade zu untersuchen, wurden anschließend Teile der Oberfläche abgetragen, so dass die gewünschte lokale Umgebung des Testatoms entsteht.

Die untersuchten Diffusionspfade kann man in zwei Gruppen aufteilen: Die, die zu einem stabilen und die, die zu einem instabilen Bindungsplatz führen, wobei die Unterscheidung nach der Zahl der besetzten nächsten Nachbarn erfolgt. Die instabilen Gitterpositionen haben nur zwei besetzte Nachbarn und entsprechen den Sattelpunkten des Diffusionspfades, der zwei stabile Bindungsplätze miteinander verbindet. Die stabilen Positionen entsprechen dagegen einem Minimum der potentiellen Energie und haben drei oder mehr besetzte Nachbarn.

Für jede untersuchte Konfiguration wird eine Abbildung mit dem Verlauf der Bindungsenergie, berechnet nach der minimal energy path Methode, präsentiert. Damit man sich die Konfiguration besser vorstellen kann, werden pro Abbildung drei Ausschnitte mit den graphischen Darstellungen der Atomkonfiguration am Startplatz, am Sattelpunkt und am Zielplatz gezeigt. Die entsprechenden Stellen im Verlauf der Bindungsenergie werden dann mit den Pfeilen markiert. Die beweglichen Substratome werden dabei als grüne und das Testatom als eine rote Kugel abgebildet. Die transparente graue Kugel zeigt die feste fcc-Gitterstelle, die sich am nächsten zu der Position des Testatoms befindet. Diese wird zur Berechnung der Bindungsenergie für den KMC-Graphen benutzt.

### 3.1.3 Implementierung

Die untersuchten Systeme stellen ein Minimierungsproblem mit vielen Freiheitsgraden dar. Die Funktion, die minimiert werden soll, ist die Gesamtenergie  $E$ , und die Freiheitsgrade sind die Koordinaten der beweglichen Substratome sowie die zwei Koordinaten des Testatoms in der untersuchten Ebene normal zu der Richtung  $\mathbf{n}$ . Die Koordinaten werden im Folgenden durch einen Vektor  $x_i$  bezeichnet, der sowohl „normale“ als auch eingeschränkte Koordinaten zusammenfasst.

Zum Lösen der Minimierungsprobleme gibt es viele Möglichkeiten, wie z.B. steepest descent [64] oder conjugate gradient [65] Methoden. Im Wesentlichen erfolgt die Minimierung durch das iterative Ändern der einzelnen Atomkoordinaten. Die Art, wie die einzelnen Verschiebungen bestimmt werden, definiert die jeweilige Methode.

In der steepest descent Methode wird die Richtung der Koordinatenänderung durch den Vektor der Gradienten  $g_i = \nabla E(x_i)$  nach Iteration  $i$  definiert. Nachdem der Gradient bestimmt wurde, sucht man das Minimum  $x_{i+1}$  der

### 3.1 Statische Energiebarrieren

---

Funktion auf dem Strahl, der aus dem Punkt  $x_i$  in Richtung  $-g_i$  ausgeht. Mathematisch lässt sich das Iterationsverfahren folgendermaßen ausdrücken:

$$x_{i+1} = x_i - \lambda_i g_i. \quad (3.3)$$

Dabei stellt  $\lambda_i$  die variable Schrittweite dar. Die Iteration wird solange wiederholt, bis das vorher definierte Abbruchkriterium erreicht ist.

Unter Umständen kann diese Methode sehr viel Rechenoperationen brauchen, besonders in den Regionen, wo die Energielandschaft sehr flach ist. Dann sind die Werte der Gradienten  $g_i$  klein und man braucht viele Schritte, bis eine Iteration abgeschlossen wird.

Die conjugate gradient Methode wählt die neuen Bewegungsrichtungen so aus, dass diese konjugiert zu dem Gradient und allen bereits ausgerechneten Bewegungsrichtungen ist. Der Verlauf der zu minimierenden Funktion in der Nähe des Minimums  $x_m$  wird folgendermaßen approximiert:

$$f(x_m + \delta) = f(x_m) + \frac{1}{2} \delta^T A \delta + O(\delta^3). \quad (3.4)$$

Dabei ist  $A$  die positiv definite Matrix der zweiten Ableitungen von  $f(x)$ :  $A^{ij} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^i \partial x^j}$ . Der hochgestellte Index bezeichnet dabei die einzelnen Koordinaten. Es wurde bewiesen [66], dass bei der Wahl der neuen Bewegungsrichtungen  $p_i$ , die  $A$ -konjugiert sind ( $p_i^T A p_j = 0$ ), die maximale Zahl der Iterationen gleich der Zahl der Koordinaten ist.

Als Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen wurde das Lennard-Jones-Potential mit dem Cutoff-Radius  $r_c = 2.5\sigma$  ausgewählt, weil es in dieser Form später in KMC- und MD-Simulationen benutzt wird. Das Substrat wurde mit dem nächsten Nachbarabstand  $r = 1.10\sigma$  erzeugt, was in etwa dem Gleichgewichtsabstand der Atome im fcc-Kristall bei der Benutzung von viertnächsten Nachbarn entspricht.

Die Unstetigkeit in dem Gradienten bei  $r = r_c$  führt zu Instabilitäten bei der Arbeit mit conjugate gradient Algorithmen. Da die einzelnen Konfigurationen nicht viel Rechenzeit benötigen, wurde deswegen in dieser Arbeit die langsamere steepest descent Methode zur Minimierung der Energie angewandt. Bei jedem Iterationsschritt werden die Koordinaten proportional zu dem Wert des Gradienten geändert:

$$x_{i+1} = x_i - g_i \cdot \delta. \quad (3.5)$$

Der konstante Parameter  $\delta$  stellt dabei die Schrittlänge dar und ist für alle Koordinaten gleich. In diesem Sinne ist die Methode analog zu der Molekulardynamiksimulation mit  $\delta = \Delta t^2/m$  bei  $T = 0$ , wobei die Geschwindigkeiten der Atome nach jedem Schritt auf den Wert 0 gesetzt werden. Diese

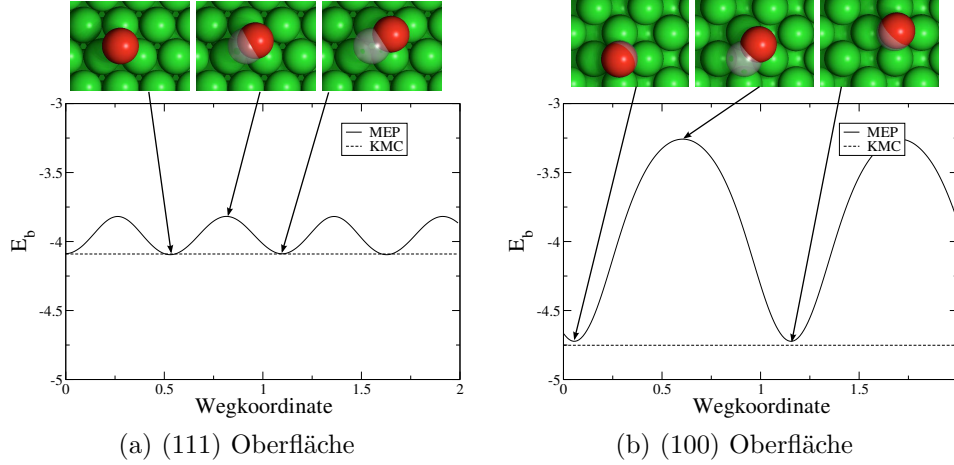


Abbildung 3.2: Verlauf der Bindungsenergie des Testatoms auf den flachen Oberflächen. Hier und in weiteren Abbildungen bezeichnet MEP die durch die minimal energy path Methode bestimmte Energie. Durch die Abkürzung KMC wird die bond-counting Energie des Atoms an einem *Gitterplatz*, der am nächsten zu der Position des Testatoms liegt, bezeichnet.

Methode ist unempfindlich gegenüber Unstetigkeit in den Gradienten und führt in akzeptabler Zeit zur Konvergenz der Gesamtenergie. Die Iterationen wurden solange wiederholt, bis der größte Gradient den Wert  $g_{\max} = 0.01$  unterschritt. Die Ungenauigkeit in der Energieberechnung liegt dabei im Bereich von  $\delta E \approx 10^{-6}$  pro Atom und kann vernachlässigt werden.

In weiterer Beschreibung werden alle numerischen Werte und Abbildungen in reduzierten Einheiten ausgedrückt. Als Grundeinheiten dienen die Lennard-Jones Parameter  $\sigma$  für Länge und  $\epsilon$  für die Energie.

### 3.1.4 Diffusionspfade über stabile Bindungsplätze

Abbildung 3.2 zeigt die Energie des Testatoms bei der Bewegung auf den flachen Oberflächen. Das Substrat besteht aus drei fcc-Atomschichten in geeigneter Orientierung. Die Breite des Substrats beträgt  $16 \times 16$  Atomreihen bei 3.2a und  $12 \times 12$  Atomreihen bei 3.2b.

Auf der (111) Oberfläche (Abbildung 3.2a) ändert sich die Bindungsenergie eines Adatoms nur sehr wenig, und zwar von  $-4.09$  im Minimum zu  $-3.82$  am Maximum. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie von  $0.28$ . Eine so kleine Aktivierungsenergie kommt dadurch zustande, dass die obere Substratschicht dicht gepackt und sehr starr ist. Auf dem Weg zwischen den Bindungsplätzen befindet sich das Testatom stets sehr nah an der Oberfläche

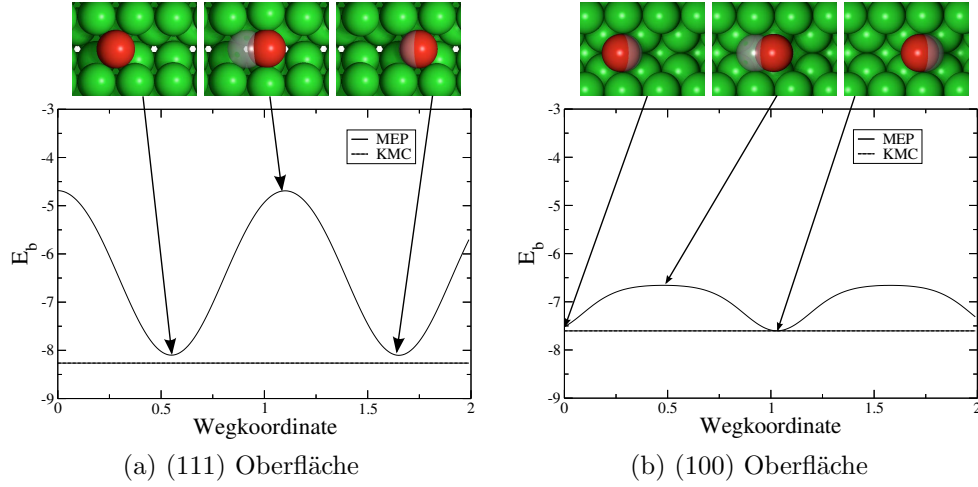


Abbildung 3.3: Verlauf der Bindungsenergie für ein Testatom in einer Rille.

und muss dabei seine Bindungsenergie nicht stark erhöhen. Bemerkenswert ist, dass sich zwischen den Bindungsplätzen zwei Sattelpunkte befinden. Eine zusätzliche Energiebarriere entsteht, weil auf einer (111) Oberfläche sowohl reguläre fcc- als auch die hcp-Bindungsplätze existieren. Die Energie des Testatoms an einem hcp-Bindungsplatz ist nur geringfügig größer als die des fcc-Platzes. Der Unterschied beträgt 0.0065 oder 0.16%. Die Koordinationszahl des Adatoms beträgt am Start- und am Zielplatz 3. Die Näherung der starren fcc-Positionen (gestrichelte Linie) gibt die Bindungsenergie sehr gut wieder, was auf sehr kleine elastische Verzerrungen der Oberfläche hindeutet.

Auf der (100) Oberfläche gibt es nur fcc-Bindungsplätze, die durch den Abstand  $r_{NN}$  voneinander getrennt sind. Die Bindungsenergie steigt auf dem Weg zwischen den Bindungsplätzen von  $-4.72$  auf  $-3.26$ , und die Aktivierungsenergie beträgt 1.46, was in etwa fünfmal größer ist als auf der (111) Oberfläche. An den beiden Bindungsplätzen hat das Testatom vier nächste Nachbarn. Die bond-counting Methode funktioniert auch in diesem Fall sehr gut, wobei die Bindungsenergie leicht überschätzt wird. Die Abweichung beträgt 0.03 oder 0.6%.

Die Ergebnisse der Untersuchung einer weiteren Konfiguration sind in der Abbildung 3.3 abgebildet. Dabei handelt es sich um die Diffusion in einer einatomigen Rille, die in eine ebene Oberfläche eingeritzt ist. Solche Konfigurationen können z.B. beim Übergang von einer Hantel zu einer zylindrischen Form beim Sintern von zwei runden Partikeln entstehen.

Die Atomanordnung des Substrats ist dieselbe wie im Fall der ebenen Oberfläche, wobei eine Atomzeile aus der oberen Schicht entfernt wurde. In

der Abbildung 3.3a fehlt auf der (111) Oberfläche eine Atomzeile in  $[\bar{1}10]$  Richtung und die Konfiguration 3.3b wurde durch das Entfernen einer Zeile in  $[011]$  Richtung aus der (100) Oberfläche präpariert. Die Bilder in der Abbildung 3.3b wurden um  $45^\circ$  um die  $z$ -Achse gedreht, damit die Rille horizontal verläuft.

Die fcc-Bindungsplätze sind auf beiden Oberflächen durch einen Sattelpunkt getrennt. Wie man der Abbildung 3.3a entnehmen kann, beträgt die Aktivierungsenergie auf der (111) Oberfläche 3.42. Sowohl am Start- als auch am Zielplatz des Pfades hat das Adatom sieben nächste Nachbarn. In einer Rille in der (100) Oberfläche ist die Barriere wesentlich kleiner und beträgt nur 0.94. In diesem Fall ist die Koordinationszahl gleich sechs an beiden Bindungsplätzen.

Der Unterschied zwischen den beiden Aktivierungsenergien lässt sich anhand der graphischen Abbildungen der Konfigurationen erklären. Im Fall der (111) Oberfläche befindet sich das Adatom am Sattelpunkt an der Stelle zwischen zwei lateralen Nachbarn und muss diese wegdrücken, um zum Zielpunkt zu gelangen. Wie das mittlere Bild in der Abbildung 3.3b zeigt, sind die lateralen Nachbarn des Adatoms am Sattelpunkt auf der (100) Oberfläche viel weiter entfernt, wodurch es zu einer kleineren Barriere kommt.

Die Schätzungen der Bindungsenergien mit der Annahme der starren fcc-Positionen der Substratome liefern für beide Oberflächen ein gutes Ergebnis. Die Abweichung auf der (111) Oberfläche beträgt 0.16 oder 1.9%, und auf der (100) Oberfläche ist die Abweichung von 0.00034 praktisch vernachlässigbar.

Die Diffusion entlang von Inselkanten ist ein weiterer sehr wichtiger Oberflächenprozess. Die Abbildung 3.4 zeigt die Barrieren für Diffusionspfade entlang einer Stufe auf der (111) Oberfläche in  $[\bar{1}10]$  Richtung und auf der (100) Oberfläche entlang einer Inselkante in  $[110]$  Richtung. Die beiden Systeme wurden durch das Entfernen der halben oberen Schicht erzeugt. Das Testatom wurde anschließend an die untere Facette am Inselrand platziert und in die gewünschte Richtung bewegt.

Die Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang der Stufe auf der (111) Oberfläche hat den Wert 1.89. Das Adatom befindet sich am Sattelpunkt direkt gegenüber dem Stufenatom und wird von diesem weggedrückt. Wegen verringerter Koordinationszahl besitzt das Testatom dort eine relativ kleine Bindungsenergie. Auf der (100) Oberfläche befindet sich der Sattelpunkt dagegen zwischen zwei Stufenatomen und wird von beiden angezogen, was einen flachen Verlauf der Bindungsenergie erklärt. Die Barriere hat in diesem Fall den Wert 0.98.

Die Abweichungen der bond-counting Energie von dem „exakten“ Wert sind an beiden Inselkanten sehr gering und betragen jeweils 0.03 für die (111)

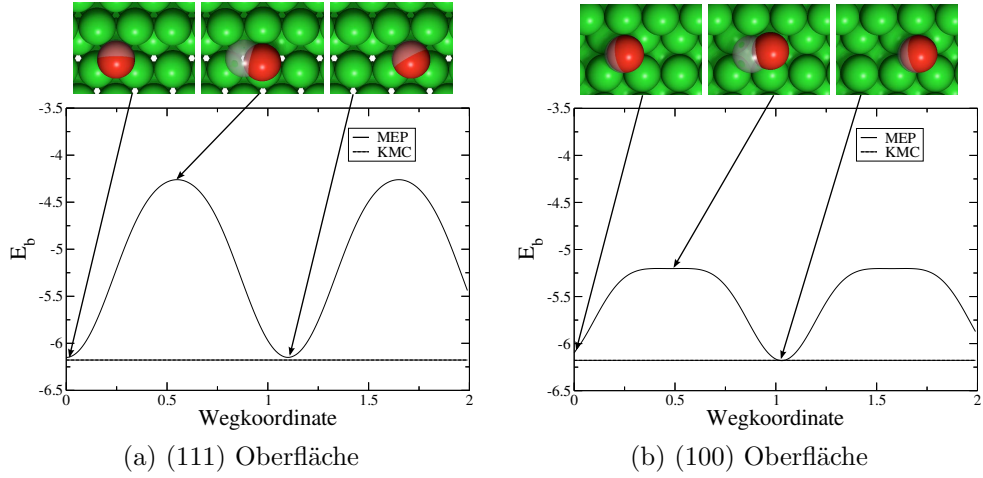


Abbildung 3.4: Verlauf der Bindungsenergie des Testatoms für die Diffusionspfade entlang einer Inselkante.

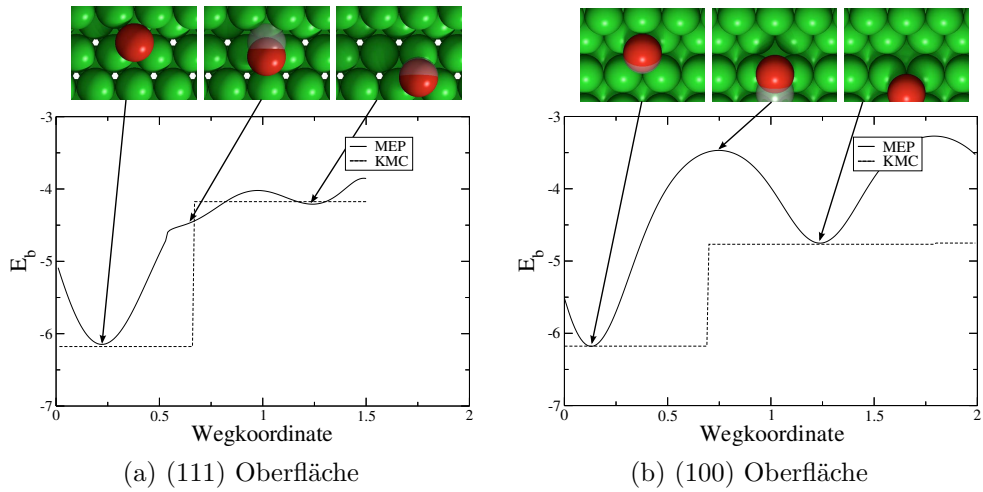


Abbildung 3.5: Verlauf der Bindungsenergie des Testatoms bei der Desorption von einer Stufenkante.

und 0.01 für die (100) Oberfläche. Trotz der gleichen Koordinationszahl  $z = 5$  für beide Konfigurationen ist die Barriere für die Diffusion entlang der (111) Inselkante etwa doppelt so groß wie für die (100) Oberfläche.

Die Untersuchung der Desorption der Atome von einer Inselkante auf die untere Facette erfolgte mit Hilfe derselben Konfigurationen wie im Fall der Diffusion entlang der Stufe. Der Unterschied besteht darin, dass das Testatom

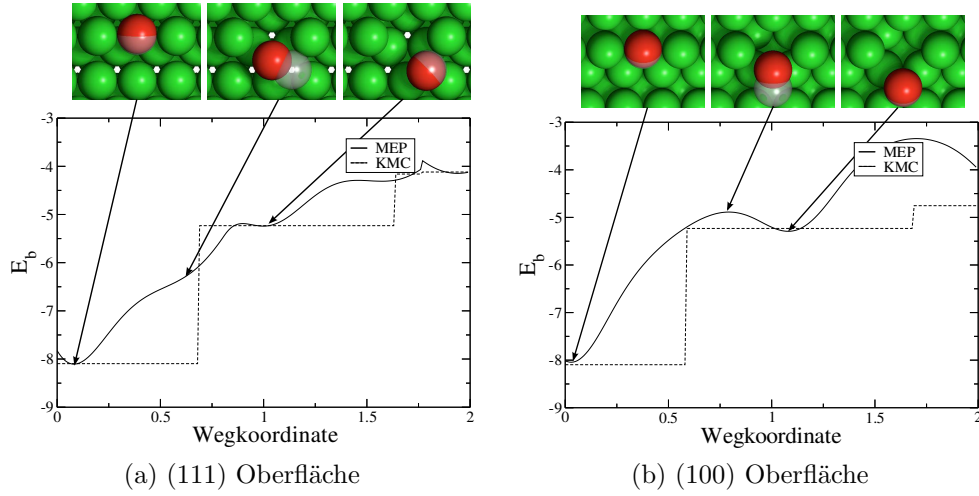


Abbildung 3.6: Verlauf der Bindungsenergie für die Diffusionspfade, die das Testatom aus der Stufe lösen.

in die Richtung normal zu der Stufe bewegt wurde. Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der Bindungsenergie für beide Diffusionspfade.

Die Desorption von einer Inselkante auf der (111) Oberfläche ist in der Abbildung 3.5a gezeigt. Dabei bewegt sich das Testatom zuerst über einen hcp-Bindungsplatz, was in dem mittleren Bild leicht zu sehen ist. Der Zielplatz ist eine fcc-Gitterstelle und ist im rechten Bild gezeigt. Offenbar ist die hcp-Bindungsstelle instabil, weil keine Aktivierungsenergie für das Andocken an die Stufe aufgebracht werden muss. Nachdem das Atom die hcp-Stelle erreicht hat, muss es noch eine kleine Barriere überwinden, die in etwa der Energiebarriere auf der ebenen (111) Oberfläche entspricht. Die Aktivierungsenergie beträgt 2.04, wobei die Koordinationszahl von fünf auf drei abnimmt. Die Desorption von der (100) Stufe verläuft ohne Auffälligkeiten und führt zu einer Aktivierungsenergie von 2.71.

Sowohl für die (111) als auch für die (100) Oberfläche mit Stufe gibt die bond-counting Methode sehr gute Energiewerte für die Bindungsenergien am Start- bzw. Zielplatz.

Die letzten untersuchten Konfigurationen, die zu einem stabilen Zielplatz führen, sind die Diffusionspfade, die zum Lösen der Atome aus dem Inselrand führen. Diese sind in der Abbildung 3.6 präsentiert. Die Erzeugung solcher Konfigurationen erfolgte auf ähnliche Weise wie im Fall der Diffusion entlang der Inselkante. Der Unterschied besteht darin, dass ein Kantenatom durch das Testatom ersetzt wurde.



Das Lösen der Atome aus der Kante ist viel aufwändiger, als in allen bis jetzt untersuchten Konfigurationen. Das liegt daran, dass die Koordinationszahl in beiden Fällen von sieben auf vier abgesenkt werden muss. Die Diffusionsbarrieren unterscheiden sich nur wenig und betragen 2.92 für die (111) und 3.16 für die (100) Oberfläche. Das Testatom auf der (111) Oberfläche muss dabei einen instabilen hcp-Bindungsplatz überqueren. Auffällig ist die fast abwesende Energiebarriere für den umgekehrten Prozess auf der (111) Oberfläche. Dieser hat die Aktivierungsenergie von 0.05 und wird in der Realität sehr wahrscheinlich ausgeführt. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die Desorption von den (111) Inselkanten nur sehr selten auftreten kann. Die Näherung fester fcc-Atompositionen ist auch in diesem Fall gut und beschreibt die Bindungsenergien an den Bindungsstellen sehr genau.

#### 3.1.5 Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze

In diesem Abschnitt werden die Diffusionspfade untersucht, die über instabile Bindungsplätze führen. Auf einem instabilen Bindungsplatz hat das Adatom nur zwei nächste Nachbarn, und seine Position liegt in unmittelbarer Nähe eines Sattelpunktes. Aus diesem Grund wird die Aktivierungsenergie für die Hüpfprozesse, die über solche Bindungsplätze führen, als die Differenz zwischen der Bindungsenergie am instabilen Bindungsplatz und an der Startposition approximiert.

Die Untersuchung der Diffusionspfade über solche instabilen Bindungsplätze ist sehr wichtig für das Verständnis des Sinterns, weil genau diese Pfade die Atome von einer Facette auf die nächste bringen. Außerdem gibt es sehr viele solcher Pfade auf den rauen Oberflächen oder an Stellen großer Krümmung. Die Testatombewegung über einen instabilen Bindungsplatz wurde bis zum nächstliegenden stabilen Bindungsplatz verfolgt, damit man auch die Barriere für den umgekehrten Prozess gleich bestimmen kann.

Als erstes wurden die Pfade untersucht, die ein Testatom über den Rand einer Insel führen. Die Abbildung 3.7 fasst die Ergebnisse der beiden Konfigurationen zusammen. Als Substrat diente dieselbe Atomkonfiguration, wie in der bereits erwähnten Abbildung 3.4. Das Testatom wurde dabei in Richtung der Stufenkante von unten nach oben bewegt, bis es eine stabile Bindungsstelle auf der oberen Facette erreichte.

Die Bewegung über den Rand einer Insel auf der (111) Oberfläche ist in der Abbildung 3.7a präsentiert. Auf dem Weg auf die obere Facette muss das Testatom seine Koordinationszahl von fünf auf zwei verringern, was eine relativ hohe Barriere von 3.59 ergibt. Der umgekehrte Prozess hat die Aktivierungsenergie von 1.24. Dieser Wert ist viel höher als die normale Diffusionsbarriere auf der (111) Oberfläche, die nur 0.28 beträgt. Diese Erhöhung

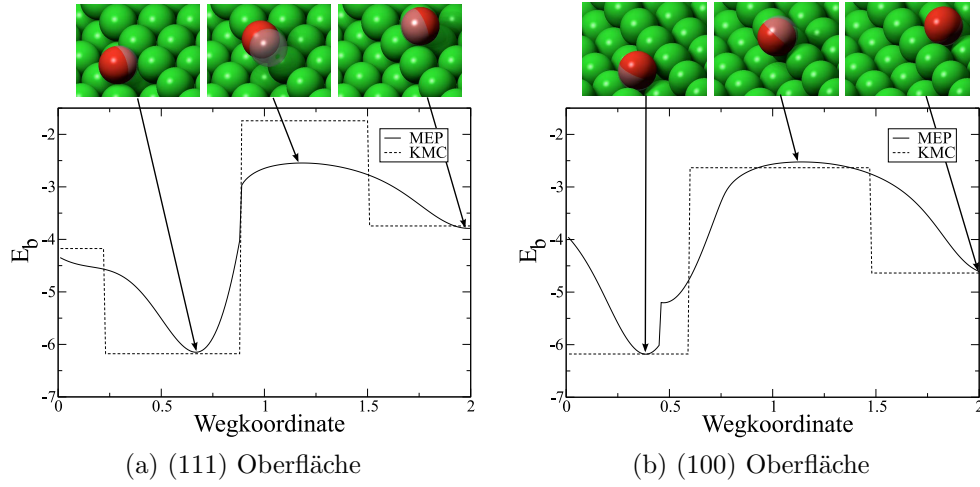


Abbildung 3.7: Bindungsenergie des Testatoms bei der Diffusion über eine Stufenkante.

ist auch bekannt als die Ehrlich-Schwöbel Barriere [67, 68] und behindert den Abtransport der Adatome auf weiter unten liegende Facetten.

Bei der Bewegung auf die obere (100) Facette (Abbildung 3.7b) muss die Koordinationszahl analog zur (111) Stufe von fünf auf zwei abnehmen. Das resultiert in einer sehr ähnlichen Barriere von 3.64. Auf der oberen Facette hat das Testatom allerdings vier nächste Nachbarn, was zu einer Barriere für den umgekehrten Prozess von 1.24 führt. Dieser Wert ist kleiner als die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf der ebenen (100) Oberfläche und entspricht einer negativen Ehrlich-Schwöbel Barriere. Die Diffusion über die Inselkante wird also auf den (100) Oberflächen verstärkt.

Die bond-counting Methode erzielt gute Werte für die Bindungsenergien an den stabilen Bindungsplätzen sowohl für die (111) als auch für die (100) Konfiguration. Es fällt aber auf, dass die Bindungsenergie an dem Sattelpunkt in der Abbildung 3.7a viel höher ist, als die minimierte Energie. Der zu der Trajektorie am nächsten liegende fcc-Bindungsplatz hat nur einen besetzten Nachbarn und hat entsprechend eine kleine Bindungsenergie.

Ein weiterer wichtiger Diffusionspfad führt das Testatom von einer Facette auf eine angrenzende. Wie es sich später in der MD-Simulationen zeigen wird, besteht die Oberfläche eines sinternden Partikels im Wesentlichen aus (111) und (100) Facetten, die ineinander übergehen. Abbildung 3.8 zeigt die Bindungsenergie des Testatoms entlang solcher Trajektorien.

Die Konfigurationen mit zwei benachbarten Facetten wurden durch das Schneiden der (111) Oberfläche unter einem bestimmten Winkel hergestellt.

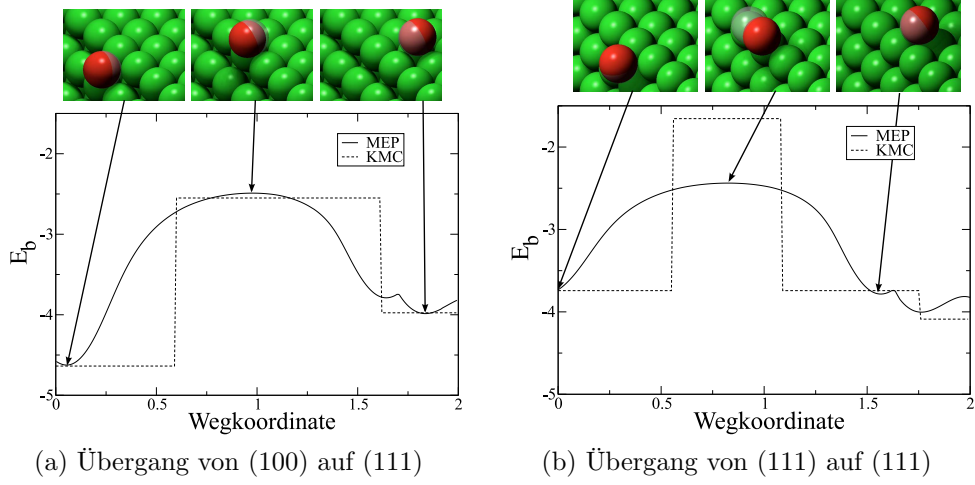


Abbildung 3.8: Diffusionspfade für das Wechseln der Facetten. Das linke Bild zeigt den Übergang (100) auf (111) und das rechte den Übergang von (111) auf (111).

Dadurch entsteht die zweite Facette, die je nach Orientierung der schneidenden Ebene eine (111) oder (100) Symmetrie aufweist. Der Winkel lässt sich durch das Ausrechnen der  $[1\bar{1}1]$  bzw.  $[100]$  Richtung in der ausgewählten Gitterorientierung bestimmen.

Die Abbildung 3.8a stellt die Bindungsenergie eines Testatoms der Bewegung von einer (100) auf eine (111) Facette dar. Die Aktivierungsenergie beträgt 2.13, wobei die Koordinationszahl von vier auf drei abnimmt. Die Barriere für den Wechsel von (111) auf (100) ist etwas kleiner und hat den Wert 1.49, weil die Koordinationszahl von drei auf zwei Nachbarn am Sattelpunkt abnimmt. Die KMC-Bindungsenergie stimmt für alle drei Bindungsstellen mit guter Näherung mit den minimierten Energien überein.

Beim Wechsel von einer (111) auf eine angrenzende (111) Facette, wie in der Abbildung 3.8b, muss das Testatom seine Koordinationszahl von drei auf zwei verkleinern, um über den Sattelpunkt zu kommen. Dabei wird die Aktivierungsenergie von 1.34 benötigt, um die Barriere zu überqueren. In der Abbildung fällt wieder auf, dass die modellierte Bindungsenergie am Sattelpunkt viel höher als die tatsächlich berechnete ist. Die Ursache ist wiederum das Fehlen der verfügbaren fcc-Gitterplätze in der Nähe des Facettenrandes.

### 3.1.6 Diskussion der Ergebnisse

Die große Zahl an untersuchten Diffusionspfaden erlaubt es nun, die Güte des verwendeten Aktivierungsenergiemodells zu beurteilen. Die durch die minimal energy path Methode berechneten, exakten Energiebarrieren werden dazu benutzt, einen optimalen Wert des einzigen Parameters  $\Delta E$  (siehe 2.4) unseres Energiemodells zu bestimmen. Die Reduktion der Komplexität aller möglichen Diffusionspfade auf ein so einfaches Modell ist natürlich eine starke Vereinfachung. Eine detaillierte Beschreibung mit Hilfe der exakten Energiebarrieren erschwert die Untersuchung des Parameterraumes und ist mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden. Wir glauben aber, dass unser Modell eine bessere Alternative zu der gewöhnlichen bond-counting Methode [24, 56, 69] darstellt.

Zum Vergleich mit unserem Energiemodell kann man das einfache bond-counting Modell betrachten. Dabei berechnet man die Aktivierungsenergie für einen Diffusionsprozess durch einfaches Abzählen der einzelnen Bonds. Diese können außer nächsten auch die übernächsten und weiteren Nachbarn berücksichtigen. Die Energiebarriere für einen Hüpfprozess des Adatoms wird gleich dem Betrag der Bindungsenergie gesetzt:

$$E_a = -E_b^i. \quad (3.6)$$

Der Index  $i$  (initial) bezeichnet dabei die Bindungsenergie am Startplatz des Hüpfprozesses.

Eine offensichtliche Schwäche dieses Modells ist, dass ein Atom gleiche Hüpftrate in alle möglichen Richtungen besitzt, weil die Bindungsenergie am Zielplatz nicht in die Berechnung eingeht. Demnach würde die Diffusion entlang der Stufe mit gleicher Geschwindigkeit stattfinden wie die Desorption, was die Abbildungen 3.4b und 3.5b widerlegen.

Physikalisch bedeutet die Formel (3.6), dass die Trajektorie des diffundierenden Teilchens durch das Vakuumniveau geht, weil die Sattelpunktenergie gleich Null ist. In diesem Modell ist die Diffusion umso schwieriger, je größer die Koordinationszahl ist. Dieser Annahme widerspricht z.B. die Trajektorie in der Abbildung 3.3b, wo das Testatom in einer Rille mit sechs nächsten Nachbarn eine kleine Barriere von nur 0.94 erfährt. Ein weiteres Beispiel ist die Situation mit dem Testatom im Rand der (100) Insel (Abbildung 3.6b). Obwohl das Stufenatom die Bindungsenergie  $E_b \approx -8$  hat, beträgt die Energiebarriere nur 3.16. Mit dem Energiemodell (3.6) würden solche Diffusionsprozesse extrem selten auftreten, da die Hüpftrate durch einen Boltzmann-Faktor exponentiell von der Aktivierungsenergie abhängt.

Als letzten Kritikpunkt kann man die Zeitskala der Simulation erwähnen. Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben wurde, ist das Zeitinkrement in

der KMC-Simulation invers proportional zu der Gesamtrate aller Diffusionsprozesse. Wegen der zu hoch geschätzten Energiebarrieren für alle Prozesse sind die Raten der einzelnen Prozesse sehr klein, was zu einem sehr großen Zeitinkrement pro Simulationsschritt führt.

In unserer früheren Arbeit wurde eine modifizierte Version des Modells (3.6) benutzt [70]. Die Modifikation besteht darin, dass die Sattelpunktenergie vom Vakuum auf ein niedrigeres Niveau abgesenkt wird:

$$E_a = E_s^0 - E_b^i. \quad (3.7)$$

Die Sattelpunktenergie  $E_s^0$  ist dabei ein Modellparameter und stellt das für alle stattfindenden Diffusionsprozesse gemeinsame Energieniveau dar. Es gibt eine untere Grenze für den Wert des Parameters  $E_s^0$ , und zwar die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Adatoms. Wäre nämlich  $E_s^0$  kleiner als  $E_b$  für irgendein Adatom, dann würde dieses eine negative Aktivierungsenergie besitzen, was unphysikalisch ist.

Die Absenkung des Energieniveaus entschärft das Problem der zu großen Zeitinkremente, löst es aber nicht. Wie die Analyse der unterschiedlichen Diffusionspfade zeigt, können stark gebundene Atome durchaus eine relativ kleine Aktivierungsenergie für Sprünge zu den Nachbarplätzen besitzen (siehe z.B. Extremfall Abbildung 3.3b).

Wir glauben, dass unser Energiemodell besser ist als die Modelle, die durch Gleichungen (3.6) und (3.7) beschrieben werden. Die Analyse der Diffusionspfade für unterschiedliche Atomkonfigurationen zeigt, dass es tatsächlich einen relativ kleinen Energieoffset zu der Energiedifferenz zwischen den Bindungsenergien des Testatoms am Start- und Zielplatz gibt. Die Größe dieses Offsets variiert von Konfiguration zu Konfiguration, was in unserem Modell zur Unter- bzw. Überschätzung der Barriere führt. Der Unterschied zwischen den berechneten und den exakten Barrieren ist aber bei weitem nicht so groß wie bei dem Gebrauch von bond-counting Modellen.

In der Tabelle 3.1 sind die Informationen aus Kapitel 3.1.4 über die Energiebarrieren für Diffusionspfade zu stabilen Bindungsplätzen zusammengefasst. In der ersten Spalte der Tabelle stehen die Bezeichnungen der untersuchten Konfigurationen, die zweite Spalte enthält die berechnete Aktivierungsenergie, und in der dritten Spalte sind die nach Formel 2.4 berechneten Werte des Parameters  $\Delta E$ . Die letzte Spalte enthält den Verweis auf die entsprechende Abbildung. Die Sortierung der Einträge erfolgt nach der Größe des berechneten Parameters  $\Delta E$ . Wie die Analyse gezeigt hat, werden die Bindungsenergien der Atome in den meisten Fällen mit guter Näherung durch das einfache bond-counting wiedergegeben. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass die elastischen Verformungen des Kristalls, die durch die

Diffusionspfad	$E_a^{\text{exact}}$	$\Delta E$	Referenzbild
Desorption von Insel (111)	2.04	0.19	3.5a
Diffusion auf Ebenen (111)	0.28	0.28	3.2a
In der Rille auf (100)	0.94	0.94	3.3b
Entlang der Inselkante (100)	0.98	0.98	3.4b
Desorption von Insel (100)	2.71	1.28	3.5b
Diffusion auf Ebenen (100)	1.46	1.46	3.2b
Entlang Inselkante (111)	1.89	1.89	3.4a
In der Rille auf (111)	3.42	3.42	3.3a

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Energiebarrieren für unterschiedliche Diffusionspfade zu stabilen Bindungsplätzen.

Oberflächenspannung und den Einfluss des Testatoms entstehen, sehr klein sind.

Aus den Werten in der Tabelle 3.1 kann der optimierte Wert des Energieparameters  $\Delta E$  berechnet werden. Die einfachste Möglichkeit ist das Benutzen des Mittelwertes:

$$\Delta E_{\text{opt}} = \langle \Delta E \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \Delta E_i \quad (3.8)$$

Berechnet man  $\Delta E$  nach (3.8), wird die mittlere quadratische Abweichung der exakten Werte von der modellierten Energie per Definition minimiert, da sie genau der Varianz entspricht. Benutzt man alle Energiebarrieren zur Optimierung, ergibt sich der Wert

$$\Delta E_{\text{opt}}^{\text{all}} = 1.31. \quad (3.9)$$

Der Wert (3.9) ist eine ungewichtete Schätzung des Parameters und berücksichtigt nicht die Häufigkeit, mit der einzelne Diffusionsprozesse stattfinden. Bei der Betrachtung der dritten Spalte in der Tabelle 3.1 fällt auf, dass die Barriere für die Diffusion in der Rille auf der (111) Oberfläche viel größer ist, als alle anderen. Aus diesem Grund werden solche Prozesse in der Simulation viel seltener auftreten und damit weniger Einfluss auf die Dynamik haben. Unterstützt durch diese Argumentation kann man den Wert von  $\Delta E$  ohne Berücksichtigung der Energiebarriere für Diffusion in der (111) Rille ausrechnen:

$$\Delta E_{\text{opt}}^{\text{fast}} = 1.00. \quad (3.10)$$

Die Bezeichnung *fast* soll dabei darauf hindeuten, dass nur die „schnellen“ Diffusionsprozesse in die Berechnung des Wertes eingehen. Die Zahl der untersuchten Konfigurationen ist zu klein, um den einen oder anderen Wert

### 3.1 Statische Energiebarrieren

---

Diffusionspfad	$E_a^{\text{exakt}}$	$E_a^{\text{modell}}$	Referenzbild
Über Inselkante (100)	3.66	3.54	3.7b
Wechsel von (100) auf (111)	2.13	2.09	3.8a
Wechsel von (111) auf (100)	1.49	1.42	3.8a
Wechsel von (111) auf (111)	1.34	2.09	3.8b
Über Inselkante (111)	3.60	4.43	3.7a

Tabelle 3.2: Energiebarrieren für Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze.

als optimal zu bezeichnen. Welcher von beiden der bessere ist, lässt sich nur durch einen direkten Vergleich mit dem Experiment oder einer Molekulardynamiksimulation entscheiden, was später im Kapitel 4 gemacht wird.

Nachdem ein Wert für  $\Delta E$  ausgewählt wurde, werden einige Hüpfraten über- bzw. unterschätzt. Wie die Kalibrierung im nächsten Kapitel zeigt, ist es möglich die Barrieren für die wirklich wichtigen Prozesse gut zu treffen. Alle anderen Prozesse tragen nur sekundär zur Sinterdynamik bei.

Die Aktivierungsenergien für Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze sind in der Tabelle 3.2 zusammengefasst. Für diese Prozesse spielt der Energieparameter keine Rolle, weil der instabile Bindungsplatz als Sattelpunkt angesehen wird.

Auch im Fall von Trajektorien über instabile Bindungsstellen werden die Bindungsenergien sehr gut durch die Annahme fester fcc-Atompositionen reproduziert. Allerdings gibt es zwei wichtige Ausnahmen: Für den Wechsel von einer (111) auf eine andere (111) Facette und die Diffusion über die Inselkante auf der (111) Oberfläche werden die Barrieren zu hoch eingeschätzt. Der Diffusionspfad verläuft in diesen Fällen über einen Platz, der einer hcp-Bindungsstelle entspricht und in der KMC-Simulation gar nicht vorkommen kann. Durch die Einschränkung der möglichen Zielplätze auf die fcc-Gitterstellen mit mindestens zwei nächsten Nachbarn werden also einige wichtige Prozesse verboten, die in der Realität sehr wohl stattfinden können.

Leider ist die Einschränkung der Atompositionen auf fcc-Gitterstellen nicht einfach zu beheben, da ein Erlauben der hcp-Atompositionen mit sehr viel technischem Aufwand verbunden ist. Dabei müssten in jeder (111) Ebene die Atompositionen aus allen Atomlagen (A, B und C) in Betracht gezogen werden, was in einer Vergrößerung der Komplexität resultiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass unser Energiemodell besser für die Berechnung der Aktivierungsenergien geeignet ist als die einfache bond-counting Methode. Für die Bestimmung der Bindungsenergie ist dagegen das bond-counting völlig ausreichend. Der mit Hilfe weniger ausgewählter

Energiebarrieren ausgerechnete Modellparameter  $\Delta E_{\text{opt}}^{\text{all}} = 1.31$  bzw.  $E_{\text{opt}}^{\text{fast}} = 1.00$  kann als Richtwert für die weitere Optimierung benutzt werden. Falls der Diffusionspfad über einen instabilen Platz nicht durch das Modell verboten ist, wird die Aktivierungsenergie mit guter Näherung als Differenz zwischen der Bindungsenergie am instabilen Bindungsplatz und am Startplatz beschrieben.

## 3.2 Bestimmung der Versuchsfrequenz

### 3.2.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden mikroskopische Parameter der Diffusion wie die Versuchsfrequenz und die Aktivierungsenergie durch die Analyse des Verhaltens von „Traceratomen“ mit Hilfe von Molekulardynamiksimulation bestimmt. Wie bereits im Abschnitt 1.2 beschrieben wurde, soll die mittlere quadratische Auslenkung des in  $2d$  diffundierenden Atoms linear mit der Zeit ansteigen:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 4Dt = z\nu_0 a^2 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} t. \quad (3.11)$$

Dabei ist  $z$  die Zahl der nächstliegenden äquivalenten Zielplätze, die von einem Gitterplatz erreicht werden können,  $\nu_0$  ist die effektive Versuchsfrequenz und  $a$  der Abstand zwischen den Bindungsstellen. Gleichung (3.11) erlaubt es, aus der Trajektorie  $\mathbf{r}(t)$  Information über die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche zu gewinnen.

Die Untersuchung der Tracerdiffusion wurde für zwei besonders symmetrische Oberflächen des fcc-Kristalls durchgeführt, nämlich für die (111) und (100). Diese Oberflächen sind durch ihre Homogenität ausgezeichnet. Das bedeutet, dass es an jeder Bindungsstelle immer dieselbe Anzahl an äquivalenten Hüpfrichtungen gibt.

Abbildung 3.9 zeigt die Energielandschaften für ein Testatom auf (111) und auf (100) Oberflächen. Die Bilder zeigen die Flächen minimaler Energie für ein Testatom über der eingefrorenen Oberfläche. Um die Position minimaler Energie zu bestimmen, wurde die  $z$ -Koordinate des Testatoms an der Position  $(x, y)$  über der untersuchten Oberfläche solange variiert, bis seine Bindungsenergie minimal wurde. Die Oberfläche bestand aus fünf Schichten unbeweglicher Atome. Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen wurde durch das Lennard-Jones Potential implementiert. Es ist zu erwähnen, dass die Abbildungen nur zu Anschaulichkeitszwecken dienen und nicht die tatsächliche Bindungsenergie des Testatoms im realen System widerspiegeln,



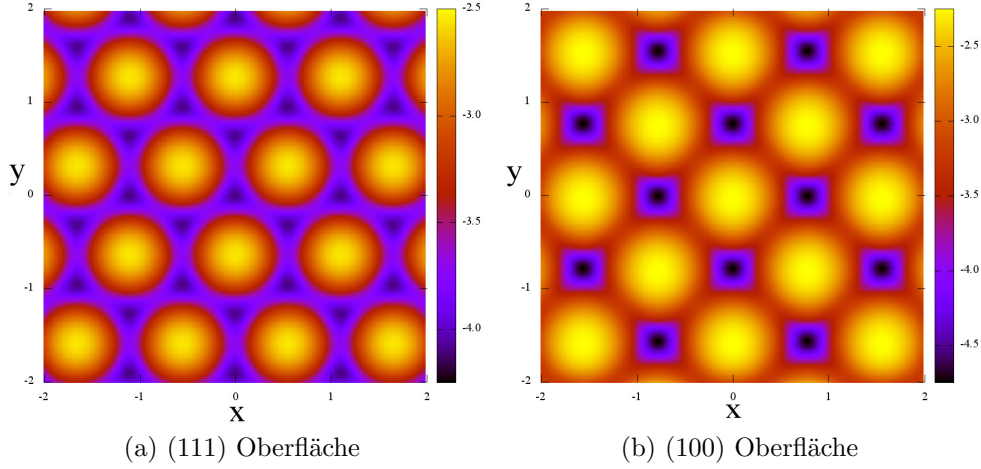


Abbildung 3.9: Energielandschaften für ein Testatom auf einer (111) bzw. (100) Oberfläche.

da die Positionen der Substratome in der Realität durch das Testatom beeinflusst werden.

Wie man den Abbildungen entnehmen kann, bewegt sich das Testatom auf einer (111) Oberfläche auf einem Wabengitter und im Fall der (100) Oberfläche auf einem Quadratgitter. Auf der (111) Oberfläche ist nämlich der Unterschied zwischen den fcc- und hcp-Bindungsplätzen so gering, dass beide gleich behandelt werden. Die Sprungweite bei dem Wechsel zum benachbarten Bindungsplatz ergibt sich durch einfache geometrische Überlegungen zu  $\frac{r_{NN}}{\sqrt{3}}$  und  $r_{NN}$ , wobei  $r_{NN}$  der bereits erwähnte Abstand zwischen den nächsten Nachbarn des fcc-Gitters ist. Die Zahl an äquivalenten Hüpfrichtungen beträgt 3 für die (111) und 4 für die (100) Oberfläche.

#### 3.2.2 Beschreibung der Methode

Die Bestimmung der Atomtrajektorien erfolgte mit Hilfe einer Molekulardynamiksimulation, wobei die Implementierung von LAMMPS [71] benutzt wurde. Der LAMMPS Simulator wurde wegen der Einfachheit der Simulationsvorbereitung und wegen des Umfangs an Features gewählt.

Die untersuchten Oberflächen bestanden aus mehreren Schichten von Substratomen, die durch periodische Randbedingungen in  $x$ - und  $y$ -Richtungen verknüpft waren. Dabei war die Oberfläche normal zu der  $z$ -Richtung orientiert. Auf die obere Schicht wurde anschließend ein Traceratom platziert, dessen Position kontinuierlich aufgenommen wurde. Die resultierende Trajektorie  $\mathbf{r}(t)$  wurde ausgewertet.

Die Simulationen wurden unter Verwendung des  $NPT$ -Ensembles durchgeführt. Dieses Ensemble erlaubt es, sowohl die Temperatur als auch den Druck einzustellen. Die Einstellung des Druckes erfolgt dabei durch das Verändern der Simulationsboxgröße. Die Kontrolle des Druckes ist sehr wichtig, weil sich unter dem Einfluss der Temperatur die Gitterkonstante ändert. Wegen der thermischen Expansion des Gitters können in einer Simulationsbox fixierter Größe unerwünschte Spannungen aufbauen was zu Verzerrung der Oberfläche führt. Der Barostat mit der Einstellung  $p_x = p_y = 0$  löst dieses Problem.

Als Wechselwirkungspotential zwischen den Atomen wurde die `lj_cut` Variante des Lennard-Jones Potentials von LAMMPS ausgewählt, die eine Version des verschobenen Potentials (2.7) darstellt und stetig auf null am Cutoff-Radius übergeht. Als Cutoff-Radius diente  $r_c = 2.5\sigma$ .

Die Bestimmung von Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz benötigt die Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperaturregion, die für die Messungen brauchbar ist, wird durch zwei Faktoren beschränkt: Einerseits wird mit sinkender Temperatur die Hüpftrate exponentiell kleiner, was sehr lange Simulationen für eine gute Statistik erfordert. Andererseits entstehen bei hohen Temperaturen Oberflächendefekte, wenn die Substrat- atome auf die obere Facette hüpfen. In diesem Fall entsteht ein Loch, welches das Traceratom fangen und dadurch die Messung unbrauchbar machen kann.

Die Angabe der Temperatur erfolgt im weiteren Verlauf immer in reduzierten Einheiten. Die reduzierte Temperatur lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}. \quad (3.12)$$

Zur besseren Lesbarkeit wird im Weiteren das Symbol  $*$  weggelassen.

Die Simulationen haben gezeigt, dass die Temperaturen  $T = 0.12$  für (111) und  $T = 0.20$  für die (100) Oberfläche ausreichen, um genügend Hüpfprozesse in realistischer Zeit zu beobachten. Die oberen Temperaturschranken betrugen  $T = 0.22$  und  $T = 0.29$ . Die Temperatur wurde in Schritten von  $dT = 0.01$  variiert.

Die untersuchten (111) Systeme bestanden aus 8 Schichten mit Abmessungen  $L_x = 16r_{NN}$  und  $L_y = 16 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} r_{NN}$ . Die Schichten waren so angeordnet, dass die  $x$ -Richtung parallel zu der  $[\bar{1}10]$  und die  $z$ -Achse parallel zu der  $[111]$  fcc-Richtung verlaufen. Die (100) Systeme hatten 11 Schichten mit den Abmessungen  $L_x = L_y = 8\sqrt{2}r_{NN}$ .

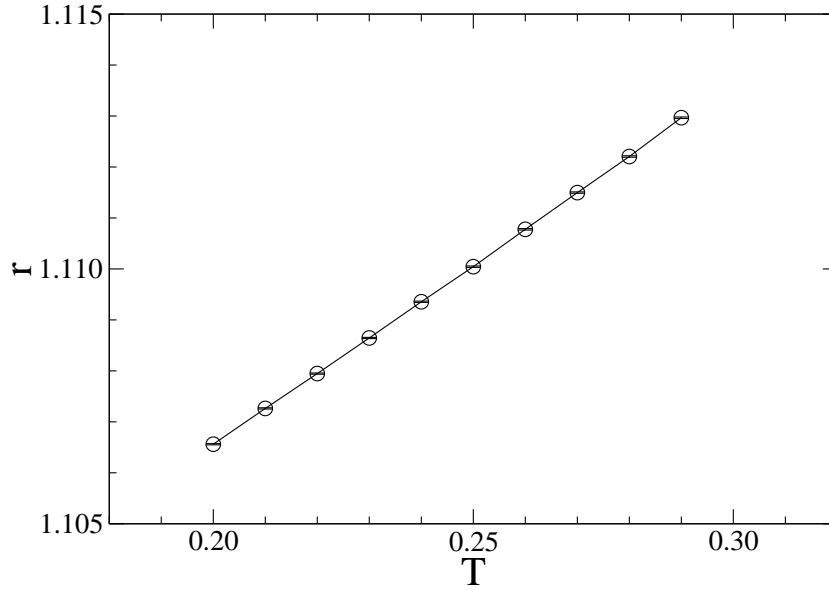


Abbildung 3.10: Abstand zwischen den nächsten Nachbarn in Abhängigkeit von der Temperatur.

### 3.2.3 Auswertung der Messdaten

#### Bestimmung des Abstandes $r_{NN}$

Durch thermische Expansion des Gitters vergrößert sich der Wert der Gitterkonstante mit steigender Temperatur. Die Bestimmung der Gitterkonstante ist zur Berechnung der Aktivierungsenergie und der Versuchsfrequenz notwendig, weil die Sprungweite  $a$  proportional zum Nächste-Nachbar-Abstand  $r_{NN}$  ist.

Die Sprungweite beträgt  $r_{NN}/\sqrt{3}$  auf der (111) und  $r_{NN}$  auf der (100) Oberfläche. Durch die Verwendung eines Barostaten in der MD-Simulation wird die Größe der Simulationsbox ständig angepasst, so dass im Mittel in  $x$  und  $y$ -Richtungen der Druck Null herrscht. Die Ausgabe der Simulationsboxabmessungen bei jeder Messung der Atomposition erlaubt es, die mittlere Boxgröße und damit den nächsten Nachbarabstand zu bestimmen.

Die Abbildung 3.10 zeigt die Abhängigkeit des nächsten Nachbarabstandes von der Temperatur. Die Messpunkte stammen aus Simulationen der (100) Oberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen und sind durch die einfache Mittelung der Simulationsboxgröße entstanden. Wegen der hohen Zahl an Messungen sind die Fehlerbalken für alle Datenpunkte sehr klein.

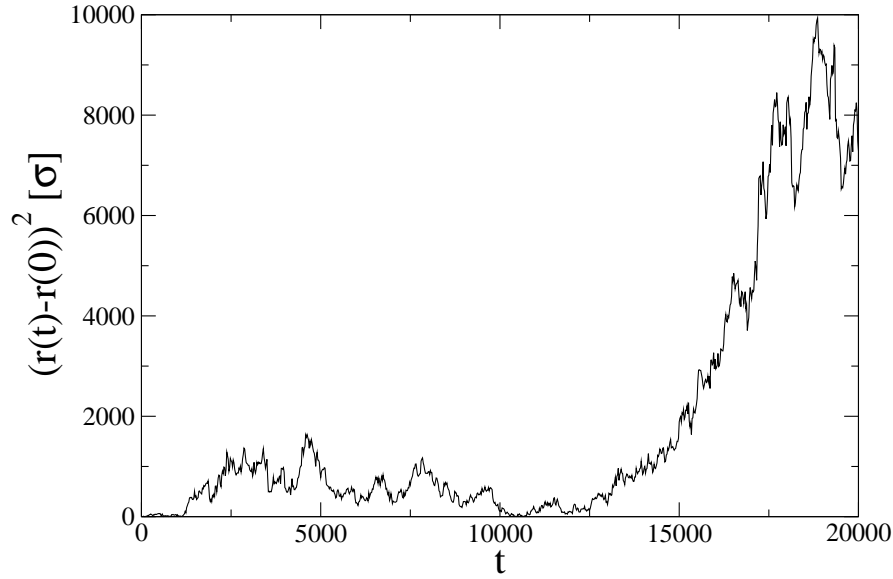


Abbildung 3.11: Mittlere quadratische Auslenkung für einen einzelnen Simulationslauf. Die Daten stammen aus der Simulation auf der (111) Oberfläche bei  $T = 0.22$ .

Im untersuchten Temperaturbereich skaliert offenbar die thermische Expansion des Gitters linear mit der Temperatur. Die Regression liefert folgenden Zusammenhang:

$$r_{NN} = 1.092 + 0.071 \cdot T. \quad (3.13)$$

Der Wert  $r_{NN}(T = 0) = 1.092$  stimmt sehr gut mit dem theoretisch zu erwartenden Gleichgewichtswert  $r_{NN}^{th} = 1.098$  aus dem Kapitel 2 überein. Die kleine Abweichung ist bedingt durch die endliche Größe des simulierten Systems und den Einfluss der Oberflächenspannung.

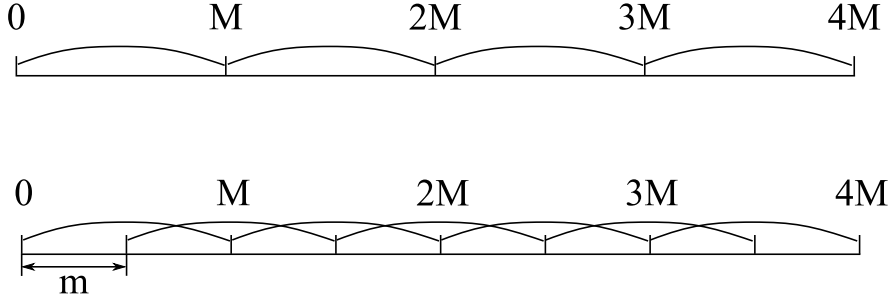
Die in der MD-Simulation bestimmten Werte  $r_{NN}(T)$  des nächsten Nachbarabstandes wurden später bei der Berechnung der Versuchsfrequenz eingesetzt.

### Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Die Beziehung (3.11) besagt, dass die mittlere quadratische Auslenkung des Traceratoms linear mit der Zeit ansteigen soll. Den Proportionalitätsfaktor  $4D$  kann man aus der Steigung der  $\langle(\Delta r(t))^2\rangle$  Kurve bestimmen. Die Auswertung einzelner Trajektorien  $\mathbf{r}(t)$  liefert allerdings eine sehr schlechte Statistik, wie die Abbildung 3.11 zeigt. Man kann den linearen Anstieg nicht erkennen, und es ist unmöglich, die Steigung vernünftig zu bestimmen. Dieses

### 3.2 Bestimmung der Versuchsfrequenz

---



Abbildungung 3.12: Aufteilung einer langen Trajektorie in kleinere Abschnitte. Der obere Teil des Bildes illustriert die Anwendung der Methode (3.14) zur Mittelung und das untere Teil die Methode (3.15). Als Bogen sind die einzelnen Abschnitte, die in der Mittelung verwendet werden, dargestellt.

Problem kann man durch das Starten vieler Simulationsläufe mit anschließender Mittelung lösen. Es gibt aber einen anderen Weg, den ich in meiner Arbeit genommen habe.

Eine lange Trajektorie  $\mathbf{r}(t)$  lässt sich in viele kleinere zerteilen, weil jeder Zeitpunkt  $t$  als der Ausgangspunkt einer neuen Simulation angesehen werden kann. Die quadratische Auslenkung wird dann über diese kleineren Abschnitte gemittelt. Zur analytischen Behandlung betrachten wir die Trajektorie, die aus  $N$  Messpunkten besteht. Die Messungen erfolgen in Zeitabständen  $\Delta t$ . Wenn wir die Mittelung bis zum Zeitpunkt  $t_{max} = M\Delta t$  durchführen wollen, teilen wir die Trajektorie in  $n$  Abschnitte der Länge  $M = N/n$ . Die mittlere quadratische Auslenkung rechnet man dann folgendermaßen aus:

$$\langle \mathbf{r}(t = k \cdot \Delta t)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (\mathbf{r}((k + i \cdot M)\Delta t) - \mathbf{r}(i \cdot M \cdot \Delta t))^2. \quad (3.14)$$

Der obere Teil der Abbildung 3.12 demonstriert die Aufteilung der Trajektorie. Die Zahl der Datenpunkten, die zur Bestimmung des Mittelwertes benutzt werden können ist  $n = 4$ .

Die Statistik kann noch weiter verbessert werden, wenn sich die Trajektorienabschnitte überschneiden (siehe unteres Teil der Abbildung 3.12). Das Fenster der Mittelung mit der Breite  $M$  wird jetzt nicht um  $M$ , sondern um  $m < M$  verschoben:

$$\langle \mathbf{r}(t = k \cdot \Delta t)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} (\mathbf{r}((k + i \cdot m)\Delta t) - \mathbf{r}(i \cdot m \cdot \Delta t))^2. \quad (3.15)$$

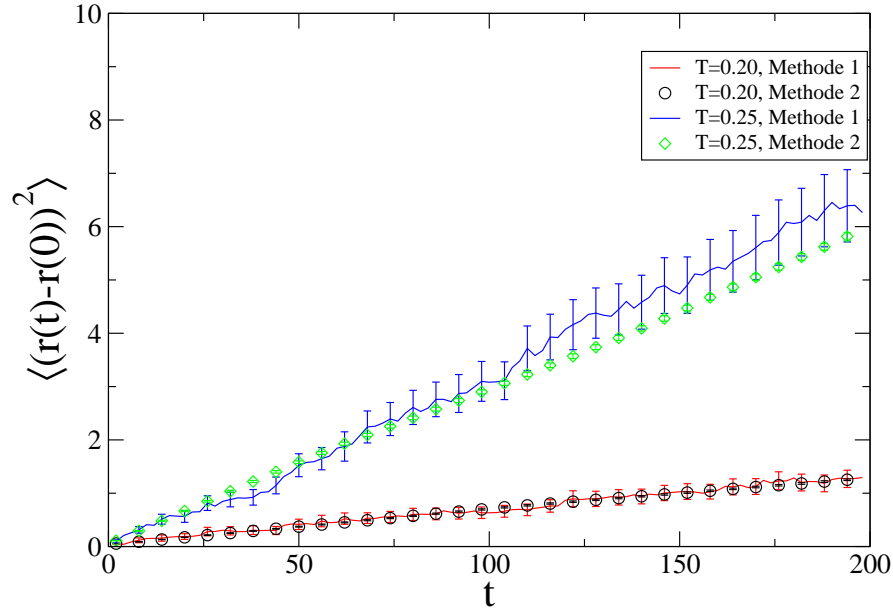


Abbildung 3.13: Zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkung.

Die Konstante  $m$  beschreibt den minimalen zeitlichen Abstand zwischen den Messpunkten, die in die Mittelung eingehen. Die Zahl der Abschnitte  $n$  ist in diesem Fall größer, als bei der Benutzung der Methode (3.14):

$$n = \frac{N - M}{m} + 1.$$

Für den unteren Teil der Abbildung 3.12 beträgt z.B.  $m = M/2$  und damit ist  $n = 7$ .

Bei kleinen Werten von  $m$  können die Ergebnisse verfälscht werden, weil es Korrelationen zwischen den zeitlich naheliegenden Messungen gibt. Die Vergleiche zwischen (3.14) und (3.15) haben aber gezeigt, dass es trotzdem keine Änderung der Steigung bei der Verwendung von  $m = 1$  gibt.

Die Abbildung 3.13 zeigt exemplarisch den Vergleich der mittleren quadratischen Abweichungen, die durch Gleichung (3.14) (Methode 1) und Gleichung (3.15) (Methode 2) bestimmt wurden. In der Abbildung sind die Ergebnisse für Temperaturen  $T = 0.20$  und  $T = 0.25$  auf einer (100) Oberfläche mit den entsprechenden Fehlerbalken zu sehen. Die Messdaten stammen aus einer Trajektorie mit  $N = 10^5$  Punkten. Für die Methode 1 wurde die Trajektorie in  $n = 100$  Einzeltrajektorien mit  $\Delta t = 2$  unterteilt, und in der Methode 2 wurde  $m = 1$  angenommen.

Man kann leicht erkennen, dass beide Methoden dieselbe Steigung für kurze Zeiten  $t < 100$  ergeben. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Fehlerbalken für die Datenpunkte nach Methode 2 viel kleiner sind und diese damit eine höhere Genauigkeit liefern. In der Auswertung wurden alle Trajektorien nach Methode 2 ausgewertet und die Steigung durch lineare Regression im Bereich  $t < 100$  bestimmt.

#### 3.2.4 Diffusion auf einer (111) Oberfläche

Das Traceratom auf der (111) Oberfläche besitzt drei äquivalente Nachbarplätze im Abstand  $a = \frac{r_{NN}}{\sqrt{3}}$ . Der Zusammenhang zwischen der mittleren quadratischen Auslenkung und den mikroskopischen Eigenschaften der Oberfläche ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 3 \cdot \frac{r_{NN}^2}{3} \nu_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} t = S \cdot t \quad (3.16)$$

Mit  $S$  wird im Folgenden die Steigung der Kurve bezeichnet, die durch Regression numerisch bestimmt wurde.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und der effektiven Versuchsfrequenz für das Hüpfen in *eine* bestimmte Richtung ist es sinnvoll, im Arrhenius Plot den Logarithmus von  $S/r_{NN}^2$  gegen die inverse Temperatur aufzutragen. In dieser Auftragung ist die Steigung der Kurve gleich der negativen Aktivierungsenergie dividiert durch die Boltzmann-Konstante, und der  $y$ -Achsenabschnitt ist gleich dem Logarithmus der Versuchsfrequenz.

Abbildung 3.14 zeigt das Ergebnis der Auswertung der Tracerdiffusion auf einer (111) Oberfläche. Die Messpunkte liegen relativ gut auf einer Geraden, allerdings gibt es einen Knick im Bereich  $\frac{1}{T} \approx 6$ . Wegen dieser Tatsache wurden zwei unabhängige Fits durch die Messpunkte gelegt, einer für  $T > \frac{1}{6}$  und ein anderer für  $T < \frac{1}{6}$ . Die Regression liefert folgende Ergebnisse:

$$\begin{array}{lll} T < \frac{1}{6} : & E_a = 0.31 \pm 0.02, & \nu_0 = 0.71 \pm 0.19 \\ T > \frac{1}{6} : & E_a = 0.43 \pm 0.02, & \nu_0 = 1.55 \pm 0.15 \end{array}$$

Konzentrieren wir uns zuerst auf den Bereich der tiefen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie von  $E_a = 0.31$  stimmt gut mit dem durch Analyse der statischen Barrieren (siehe Abschnitt 3.1.4) gewonnenen Wert von  $E_a = 0.28$  überein. Es zeigt sich, dass die minimal energy path Methode die realistischen Energiebarrieren gut wiedergeben kann, obwohl sie den Einfluss der Gitterbewegungen auf das Traceratom nicht berücksichtigt. Die effektive Versuchsfrequenz  $\nu_0 = 0.71$  liegt im Bereich des in der Literatur

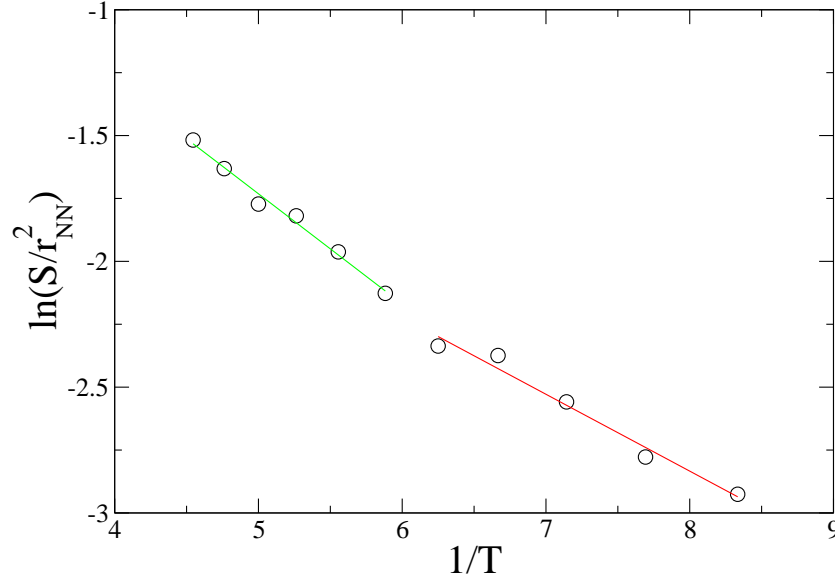


Abbildung 3.14: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die (111) Oberfläche.

typisch angenommenen Wertes von  $10^{12}$ – $10^{13}$  Hz [72]. Die Umrechnung von  $\nu_0$  in SI-Einheiten kann man z.B. mit den Parametern von Argon für das Lennard-Jones Potential durchführen. Die Versuchsfrequenz für das Hüpfen in eine der drei möglichen Richtungen auf der (111) Oberfläche ergibt sich zu  $\nu^{111}(Ar) = 3 \cdot \nu_0 = 1.98 \times 10^{12}$  Hz.

Eine Erklärung für die höhere Steigung im Bereich der hohen Temperaturen liefert die direkte Betrachtung der Trajektorien in der Abbildung 3.15. Diese Abbildung zeigt die Position  $y(x)$  des Traceratoms für zwei unterschiedliche Temperaturen  $T = 0.12$  (linkes Bild) und  $T = 0.20$  (rechtes Bild). Die Trajektorie bei  $T = 0.12$  enthält 2500 Messpunkte, die jeweils durch  $dt = 2$  getrennt sind. Das Bild für  $T = 0.20$  hat nur 1250 Punkte, damit die erreichte Fläche ungefähr dieselbe bleibt.

Während bei tiefen Temperaturen die Diffusion meistens aus Sprüngen zu den benachbarten Bindungsplätzen besteht, werden bei hohen Temperaturen vermehrt Sprünge mit größeren Längen beobachtet. Diese lassen sich anhand längerer Linien erkennen. Bei Temperaturen oberhalb von  $T = 1/6$  scheint die thermische Energie des diffundierenden Atoms groß genug zu werden, um lange Sprünge auszuführen. Ein ähnliches Verhalten wurde für die Diffusion von Ag auf Ag(111) [47] beobachtet. Die Autoren beschreiben den Anstieg der Aktivierungsenergie durch das vermehrte Auftreten von korrelierten Sprüngen, die das Testatom zu den übernächsten Bindungsplätzen



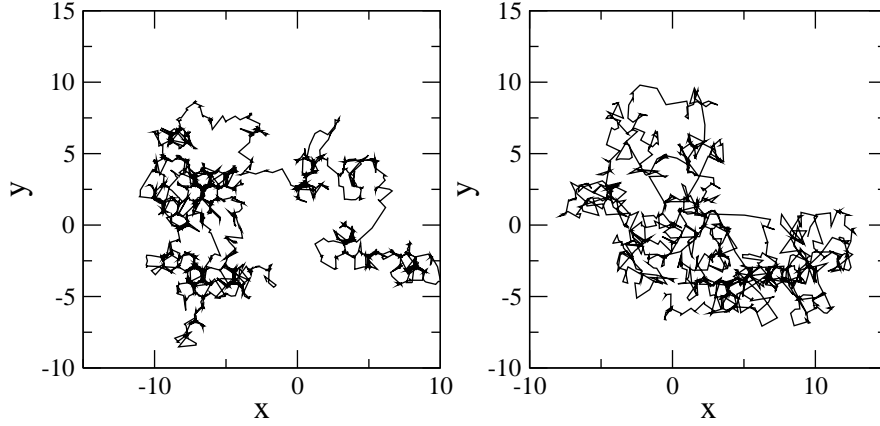


Abbildung 3.15: Vergleich der Trajektorien des Traceratoms bei tiefer (links) und hoher (rechts) Temperatur.

führen. Eine weitere Analyse dieses Verhaltens wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da in der KMC-Simulation nur die Sprünge zu den benachbarten Bindungsplätzen betrachtet werden.

#### 3.2.5 Diffusion auf der (100) Oberfläche

Auf einer (100) fcc-Oberfläche hat das Traceratom vier äquivalente Nachbarplätze im Abstand  $r_{NN}$ . Die mittlere quadratische Auslenkung hängt folgendermaßen von der Zeit ab:

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = 4\nu_0 r_{NN}^2 e^{-\frac{E_a}{k_B T} t}. \quad (3.17)$$

Deswegen wird im Arrhenius Plot 3.16 der Logarithmus von  $S/4r_{NN}^2$  als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen.

Die Messpunkte liegen sehr gut auf einer Geraden, und durch die lineare Regression bekommt man folgende Werte für die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz:

$$E_a^{100} = 1.54 \pm 0.03, \quad \nu_0^{100} = 3.39 \pm 0.15.$$

Der Wert der Aktivierungsenergie liegt sehr nah an dem Wert der statischen Energiebarriere von  $E_a = 1.46$  aus dem Abschnitt 3.1.

#### 3.2.6 Diskussion

Die Molekulardynamiksimulation hat es uns erlaubt, direkte Einblicke in die Diffusionsdynamik auf der Oberfläche zu bekommen. Durch die Auswertung

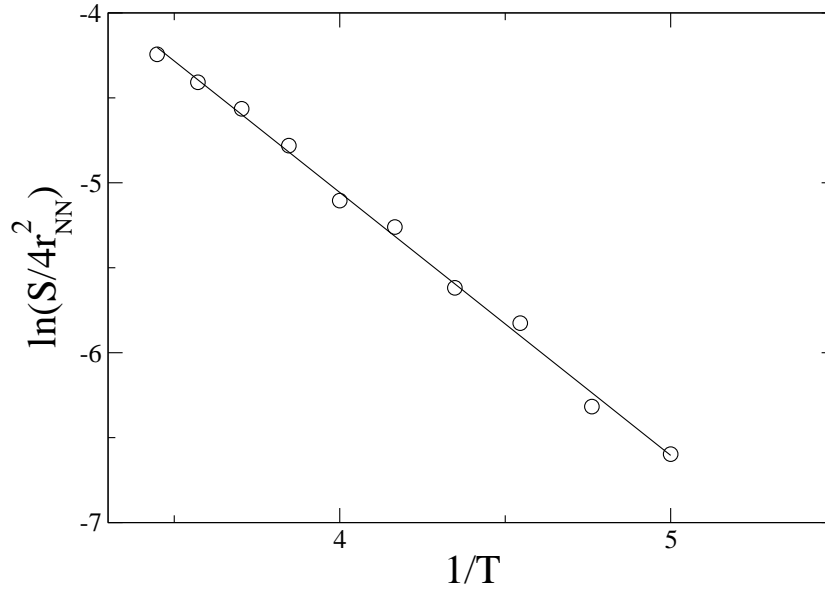


Abbildung 3.16: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die (100) Oberfläche.

der Trajektorien des Traceratoms konnte man die Eigenschaften der Diffusion auf hochsymmetrischen (100) und (111) Oberflächen isoliert untersuchen und Parameter wie Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz bestimmen. Die Tabelle 3.3 fasst die Resultate der Analyse zusammen.

Oberfläche	$\nu_0$	$E_a$	$D_0 = \frac{a^2 \nu_0 z}{2d}$
(111)	$0.71 \pm 0.19$	$0.31 \pm 0.02$	0.215
(100)	$3.39 \pm 0.15$	$1.54 \pm 0.03$	4.102

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen von Tracerdiffusion auf (111) und (100) Oberflächen

In der Tabelle werden die Versuchsfrequenzen, die Aktivierungsenergien und die Vorfaktoren der Diffusionskonstante  $D_0$  aus der Beziehung

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

aufgeführt. Bei der Berechnung des Vorfaktors  $D_0$  wurde ein über das betrachtete Temperaturintervall gemittelter Wert des nächsten Nachbarabstandes,  $r_{NN} = 1.1$ , benutzt.

Die Versuchsfrequenz  $\nu_0$  hat für (100) Oberflächen einen um den Faktor 4.8 größeren Wert, als auf (111), wofür es mehrere Ursachen geben kann.

### 3.2 Bestimmung der Versuchsfrequenz

---

Einer der möglichen Faktoren ist die Entropieänderung des diffundierenden Atoms, die durch den Faktor  $e^{\Delta S/k_B}$  in die effektive Versuchsfrequenz eingeht. Die Entropieänderung hängt von den Frequenzen der Normalmoden der Substrateigenschwingungen ab, und diese sind für beide Oberflächen unterschiedlich. Die genaue Bestimmung der Versuchsfrequenzen benötigt eine Behandlung im Rahmen der Theorie der Übergangszustände und wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Eine weitere mögliche Erklärung liefert der sogenannte Kompensations- bzw. Meyer-Neldel-Effekt [73, 74]. Größere Energiebarrieren sind in der Regel mit größeren Krümmungen im Potentialverlauf verbunden. Damit besitzt ein Atom in einer tieferen Potentialmulde eine höhere Vibrationsfrequenz.

Die in MD-Simulationen bestimmten Versuchsfrequenzen  $\nu_0$  können als ein grober Richtwert für KMC-Simulationen benutzt werden. Die Molekulardynamiksimulationen verdeutlichen, dass die Versuchsfrequenzen für unterschiedliche Facetten stark variieren, während man in unseren und in vielen anderen KMC-Simulationen eine gleiche Versuchsfrequenz für *alle* möglichen Diffusionsprozesse annimmt. Diese starke Vereinfachung ist notwendig, um die Zahl der Simulationsparameter zu reduzieren und um den Parameterraum überschaubar zu halten. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass es außer (111) und (100) sehr viele andere Oberflächenkonfigurationen gibt, die mit Sicherheit andere Versuchsfrequenzen aufweisen. Diese lassen sich aber durch solch einfache MD-Simulationen nicht bestimmen, weil auf allen anderen Facetten die möglichen Diffusionspfade nicht mehr äquivalent sind.

Die Analyse der Ergebnisse auf einer (111) Oberfläche hat gezeigt, dass die Diffusion des Traceratoms nur bis zu einer bestimmten Temperatur nach dem Arrhenius-Gesetz verläuft. Bei höheren Temperaturen werden korrelierte Hüpfprozesse aktiv, die den Wert der Diffusionskonstante erhöhen. Dieses zeigt noch mal die Komplexität der Oberflächendiffusion, da es bereits auf einfachen hochsymmetrischen Oberflächen nichttriviale Effekte gibt.

Man kann den Wert des Parameters  $\nu_0^{111}$  in unsere KMC-Simulation nicht eins zu eins übernehmen. Die Diffusion findet in der Realität auf einem Wabengitter statt, das durch die Kombination von fcc- und hcp-Bindungsplätzen beschrieben werden kann. In der KMC-Simulation werden die Positionen nur auf fcc-Plätze beschränkt, weil es aus technischen Gründen sehr schwierig ist, ein erweitertes Simulationsmodell zu implementieren. Das Atom kann in der KMC-Simulation zu den sechs äquivalenten Nachbarplätzen hüpfen, die sich im Abstand  $r_{NN}$  befinden, im Gegensatz zu der MD-Simulation mit drei Nachbarn im Abstand  $r_{NN}/\sqrt{3}$ . Die einzige sinnvolle Lösung besteht darin,

den Parameter  $\nu_0^{111}$  in der KMC-Simulation so zu wählen, dass der Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten denselben Wert annimmt:

$$\begin{aligned}\nu_0^{MD} \cdot 3 \cdot \frac{r_{NN}^2}{3} &= \nu_0^{KMC} \cdot 6 \cdot r_{NN}^2 \\ \nu_0^{KMC} &= \frac{\nu_0^{MD}}{6} = 0.12\end{aligned}$$

Auf der (100) Oberfläche muss die Versuchsfrequenz dagegen nicht angepasst werden, da die Diffusion über die regulären fcc-Bindungsplätze stattfindet. Damit vergrößert sich der Unterschied der Versuchsfrequenzen auf den Faktor  $\frac{\nu_0^{100}}{\nu_0^{111}} \approx 29$  in der KMC-Simulation.

Die Werte der Aktivierungsenergien  $E_a^{111} = 0.31$  und  $E_a^{100} = 1.54$  sind sehr nah an den Werten, die durch die andere Methode in Abschnitt 3.1.4 bestimmt wurden. Auf beiden Oberflächen sind die dynamischen Barrieren etwas größer als die statischen, was durch die thermische Expansion des Gitters erklärt werden kann. Die vergrößerte Gitterkonstante für Temperaturen  $T > 0$  kann man sehr grob durch eine statische Oberfläche bei  $T = 0$  und angelegter Zugspannung annähern. Wie die Arbeit von Schindler [75] gezeigt hat, werden die Aktivierungsenergien durch das Anlegen einer Zugspannung vergrößert, was die Vermutung bestätigt.

# Kapitel 4

## Kalibrierung des Modells mit MD

### 4.1 Motivation

Die Ergebnisse des vorherigen Kapitels haben gezeigt, dass unterschiedliche Diffusionsprozesse sehr verschiedene Aktivierungsenergien und Versuchsfrequenzen haben können. Die Zahl der möglichen Anordnungen der lokalen Umgebung des diffundierenden Atoms ist viel zu groß, um sie durch exakte Parameter darstellen zu können. In unserer KMC-Simulation versuchen wir, die wesentliche Dynamik des Sinterns durch eine kleine Zahl an Parametern zu beschreiben. Insgesamt gibt es nur zwei Parameter, nämlich die Versuchsfrequenz  $\nu_0$  und die zusätzliche Energiebarriere  $\Delta E$ .

Die Analyse unterschiedlicher Diffusionspfade brachte uns zum Ergebnis, dass durch den Einsatz von  $\Delta E^{\text{all}} \approx 1.31$  bzw.  $\Delta E^{\text{fast}} \approx 1.00$  der Fehler bei der Berechnung der Aktivierungsenergie minimiert wird. Diese Werte haben an sich noch keine Aussagekraft, da sie nur einige wenige Konfigurationen beschreiben und weil manche Diffusionspfade viel wichtiger sein können als andere. Die starke Variation der Versuchsfrequenz zwischen (100) und (111) Facetten macht es schwer, einen guten Wert für die Simulation auszuwählen.

Man braucht einen experimentellen Vergleich, um die Güte der gewählten Simulationsparameter beurteilen zu können. Die Experimente, die die Sinterdynamik auf atomarer Skala direkt beobachten können, sind sehr schwer zu realisieren und haben eine begrenzte Zeitauflösung [76]. Deswegen bietet sich eine Molekulardynamiksimulation als idealer Kandidat zum Kalibrieren unseres Modells an. Die Vorteile von MD-Simulationen liegen auf der Hand: Es sind keine zusätzlichen Annahmen bezüglich der Wahl der Parameter notwendig, um die Dynamik des Sinterns zu untersuchen. Im Idealfall sind nur

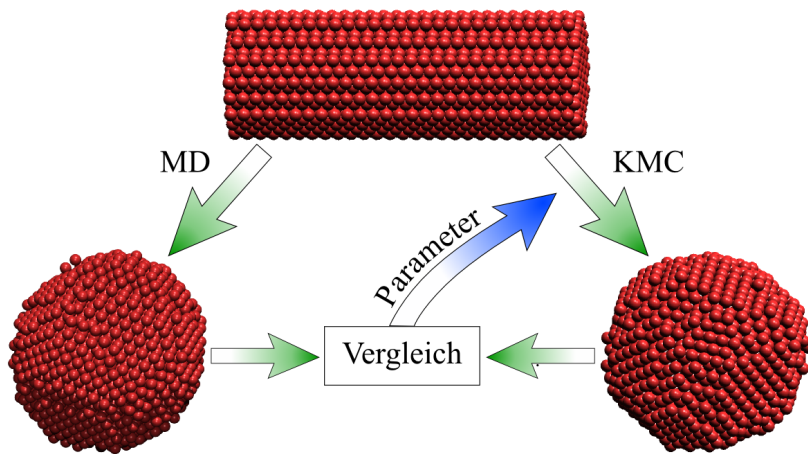


Abbildung 4.1: Kalibrierung der KMC-Simulation durch Vergleich mit der MD-Simulation. Durch den Einsatz gleicher Anfangskonfigurationen kann man die Modellparameter optimieren.

die Angabe des Potentials und des Thermostaten notwendig, um das exakte Sinterverhalten des Systems zu beschreiben. Natürlich spielen auch andere Faktoren wie der Integrationsalgorithmus oder die Randbedingungen eine wichtige Rolle, sie basieren aber in fehlerfrei implementierten Simulationscodes auf denselben Prinzipien.

In diesem Kapitel werden unsere KMC-Simulationen durch den direkten Vergleich mit den Ergebnissen einer MD-Simulation kalibriert. Dabei wird sowohl in MD als auch in KMC dieselbe Anfangskonfiguration generiert und das Sinterverhalten, charakterisiert durch den Gyrationradius, beobachtet. Die Kalibrierung erfolgt durch Rastern des Parameterraumes in KMC.

Die Wahl einer guten Anfangskonfiguration ist entscheidend bei der Kalibrierung. Bei den ersten Versuchen wurde ein System aus zwei runden Partikeln gleicher Radien als Anfangskonfiguration benutzt. Die Analyse der Ergebnisse der Molekulardynamiksimulation hat gezeigt, dass die Anfangsphase des Sinterns dabei nur schlecht durch unsere KMC-Simulation beschrieben wird. Im Anfangszustand besitzen beide Partikeln sehr große Oberflächen und damit freie Oberflächenenergie. Direkt nach dem Kontakt wird diese Energie freigesetzt und in Wärme umgewandelt. Dabei finden Prozesse wie plastische Verformung und Schmelzen statt, die durch die Annahme der festen fcc-Kristallstruktur nicht wiedergegeben werden können und damit die Kalibrierung sehr stark erschweren. Aus diesen Gründen wurde eine einfachere, zylindrische Konfiguration verwendet.

In der Abbildung 4.1 wird der Kalibrierungsprozess graphisch geschildert. In einer KMC-Simulation wird eine Anfangskonfiguration generiert, die aus einem Zylinder mit der Länge  $L$  und Radius  $R$  besteht. Die Positionen der Atome werden in eine MD-Simulation geladen und auf die gewünschte Temperatur thermalisiert. Nach dem Durchlauf der MD-Simulation wird dann die  $R_g(t)$ -Kurve zur Eichung und Optimierung der KMC-Parameter benutzt.

## 4.2 Die Methoden

### 4.2.1 Molekulardynamiksimulation

In Rahmen dieser Arbeit wurde eine einfache Molekulardynamiksimulation entwickelt, die alle benötigten Kernkomponenten zur Untersuchung des Sinterns bereitstellt. Der Programmcode ist einfach gehalten und sehr schnell, da er speziell auf unsere Bedürfnisse angepasst ist. Folgende Aufzählung fasst einige wichtige Eigenschaften des Programms zusammen:

- Wechselwirkung durch Lennard-Jones-Potential
- Verwendung der Verlet Nachbarlisten und der Linked-Cell-Technik zur effizienten Berechnung der Kräfte.
- Temperaturkontrolle durch Nosé-Hoover-Thermostat.
- Integration der Bewegungsgleichungen durch Verlet-Algorithmus.

### Die Simulationsparameter

Die MD-Simulation verwendet die reduzierten Einheiten. Als Basiseinheiten dienen die charakteristische Energieeinheit  $\epsilon$ , die Längeneinheit  $\sigma$  und die Atommasse  $m$ . Die Angabe der Simulationstemperatur erfolgt wieder in reduzierten Einheiten (siehe Formel (3.12)).

Man kann die Molekulardynamiksimulation des Sinterns nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich in realistischer Zeit durchführen. Für Temperaturen unter  $T = 0.30$  wird die Oberflächendiffusion sehr langsam und man bekommt keine signifikante Änderungen der Partikelform. Damit lassen sich die Ergebnisse nicht zur Eichung der KMC-Parameter benutzen. Die obere Schranke wird durch die Schmelztemperatur definiert. Der Tripelpunkt des Lennard-Jones-Bulksystems liegt bei  $T = 0.694$  [77], und für kleinere Partikel wird die Schmelztemperatur noch weiter abgesenkt [78, 79]. In meinen

Simulationen wurde bereits bei  $T = 0.50$  das Schmelzen der Oberflächenschicht beobachtet, was mich dazu veranlasst hat,  $T = 0.40$  als Höchsttemperatur zu nehmen. Zusätzlich zu  $T = 0.30$  und  $T = 0.40$  wurde der Verlauf des Gyrationsradius bei  $T = 0.35$  untersucht.

### Verdampfen der Atome von der Oberfläche

Am Anfang der Simulation werden die Geschwindigkeiten der einzelnen Atome so initialisiert, dass der Gesamtimpuls und der Gesamtdrehimpuls des Partikels verschwinden. Die Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen erhält den Gesamtdrehimpuls und den linearen Impuls des Gesamtsystems, weshalb im Laufe der Simulation kein signifikanter Aufbau der Impulse zu erwarten ist.

Bei der Verwendung des Lennard-Jones-Potentials kommt es während des Sinterns vor, dass die Oberflächenatome verdampfen. Dadurch wird das Partikel bestehend aus den restlichen Atomen in Bewegung versetzt. Befindet sich das untersuchte System in einer Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen, wird dieses Problem zusätzlich verschärft. Nachdem das frei fliegende Atom den Rand an der Position  $\mathbf{r}_{\text{out}}$  durchquert hat, kommt es auf der anderen Seite  $\mathbf{r}_{\text{in}}$  der Simulationsbox mit derselben Geschwindigkeit wieder hinein. Im Schwerpunktssystem des Partikels entsteht dadurch eine signifikante Änderung des Drehimpulses:

$$\delta \mathbf{L} = m(\mathbf{r}_{\text{in}} - \mathbf{r}_{\text{out}}) \times \mathbf{v}.$$

Im Laufe der Simulation entsteht dadurch eine starke Rotation des Partikels, die die tatsächliche momentane Temperatur effektiv verkleinert.

In der Molekulardynamiksimulation ist die Temperatur ein Maß für die ungeordnete Bewegung der Atome und wird nach dem Gleichverteilungssatz aus der kinetischen Energie der Atombewegung ausgerechnet. Der Thermostat regelt die mittlere kinetische Energie des Systems und deswegen ist es wichtig, keine Partikelrotation und Partikelbewegung zu haben. Ist die Bewegung der Atome nämlich *nicht* ungeordnet, werden der thermische Anteil und damit die Simulationstemperatur kleiner.

Das Verdampfen der Atome kann man nicht unterbinden, deswegen wurde eine kleine Änderung der Bewegungsdynamik implementiert. Immer wenn ein Atom mit Koordinationszahl Null erkannt wird, wird es zurück auf die Oberfläche geholt.

Das Wiederaufdampfen des Atoms lässt sich durch folgende Schritte beschreiben: Als erstes wird das freie Atom in Richtung des Massenschwerpunktes des Partikels solange bewegt, bis seine Bindungsenergie minimal



wird. Nachdem die Position des Atoms feststeht, wird seine Geschwindigkeit mit einem zufälligen Wert und Richtung initialisiert. Die Größe der Geschwindigkeit wird entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Simulationstemperatur generiert. Das Partikel erhält danach in der Regel einen nichtverschwindenden Gesamtimpuls  $\mathbf{P}$  und Drehimpuls  $\mathbf{L}$ . Damit das Partikel als Ganzes sich nach dem Wiederaufdampfen nicht bewegt oder dreht, werden die Geschwindigkeiten aller Atome korrigiert. Die Behandlung des linearen Impulses ist einfach: Man zieht von der Geschwindigkeit jedes Atoms einen kleinen Anteil ab:

$$\mathbf{v}_i^{\text{neu}} = \mathbf{v}_i^{\text{alt}} - \frac{\mathbf{P}}{N \cdot m}, \quad (4.1)$$

wobei  $N$  die Zahl der Atome und  $m$  die Masse des Atoms ist.

Zur Korrektur des Drehimpulses wird das Trägheitsmoment  $\mathbf{I}$  des Partikels benötigt, das im Massenschwerpunktsystem folgendermaßen definiert ist:

$$I_{jk} = \sum_i m_i \left( r_i^2 \delta_{jk} - r_{i,j} r_{i,k} \right). \quad (4.2)$$

Der Index  $i$  durchläuft dabei alle Atome im System. Durch  $r_i^2$  wird das Quadrat der Länge des Radiusvektors und durch  $r_{i,j}$  seine  $j$ -te Komponente bezeichnet. Aus der Beziehung

$$\mathbf{L} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (4.3)$$

kann man die Winkelgeschwindigkeit der Rotation ausrechnen. Damit der Drehimpuls des Gesamtsystems verschwindet, werden die Geschwindigkeiten nochmal angepasst:

$$\mathbf{v}_i^{\text{neu}} = \mathbf{v}_i^{\text{alt}} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i. \quad (4.4)$$

Nach diesen zwei Schritten sind sowohl der lineare als auch der Drehimpuls gleich Null.

Die Häufigkeit des Verdampfens hängt stark von der Simulationstemperatur ab: Während sich bei  $T = 0.30$  im Schnitt ein Atom pro  $10^7$  Integrationsschritten von der Oberfläche löst, sind es bei  $T = 0.40$  bereits 90. Diese Zahlen sind aber so klein, dass die Sinterdynamik durch diese Eingriffe nicht gestört wird.

### 4.2.2 Kinetische Monte-Carlo-Simulation

Die Zeitskala der KMC-Simulation wird durch die Wahl des Parameters  $\nu_0$  bestimmt. Die Versuchsfrequenz geht linear in die Berechnung der Hüpfzeiten

$\nu_i$  ein, und das mittlere Zeitinkrement ist invers proportional zu der Gesamtrate:

$$\langle \Delta t \rangle = \frac{1}{\sum_i \nu_i} \propto \frac{1}{\nu_0}. \quad (4.5)$$

Da für alle Hüpfraten dieselbe Versuchsfrequenz angenommen wird, führt ihre Änderung nur zur Skalierung der Zeitachse und nicht zu einer qualitativen Änderung des Sinterverhaltens. Aus diesem Grund wird in der KMC-Simulation die Zeit in Einheiten von  $1/\nu_0$  gemessen. Später bei der Auswertung wird der optimale Wert von  $\nu_0$  durch Skalierung der Zeitachse ermittelt.

### 4.2.3 Kalibrierung der Zeitachse

Der Vergleich der Messdaten aus MD- und KMC-Simulationen erfolgte durch die Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung im Verlauf des Gyrationradius. Die Versuchsfrequenz der KMC-Simulation wird als Fitparameter angesehen und deswegen besteht die Aufgabe der Kalibrierung darin, einen solchen Wert  $\nu_0$  zu finden, bei dem die Summe der Abweichungen minimal wird. Dabei tritt ein Problem auf: Die Werte des Gyrationradius sind in MD und KMC zu unterschiedlichen Zeitpunkten bekannt. In der MD-Simulation sind die Zeitintervalle fest durch die Zeitdiskretisierung vorgegeben, die Zeitachse der KMC-Simulation ändert sich jedoch durch die Variation von  $\nu_0$ . Es ist deshalb notwendig, die Stützpunkte für die Messung der Abweichungen durch lineare Interpolation zu bestimmen.

Betrachten wir die zwei Datensätze  $R_g^{\text{MD}}(t)$  und  $R_g^{\text{KMC}}(t)$ . Wir definieren diskrete Zeitpunkte  $t_i$ , die durch das Zeitintervall  $dt$  voneinander getrennt sind. Die Gyrationradien beider Simulationen werden durch lineare Interpolation zu den Zeitpunkten  $t_i$  genähert:

$$R_g(t_i) = R_g(t_p) + \frac{R_g(t_n) - R_g(t_p)}{t_n - t_p}(t_i - t_p). \quad (4.6)$$

Die Zeitpunkte  $t_n$  und  $t_p$  sind am nächsten zum Zeitpunkt  $t_i$  liegende experimentellen Messpunkte mit der Bedingung  $t_p \leq t_i \leq t_n$ . Die mittlere quadratische Abweichung zwischen  $R_g^{\text{MD}}$  und  $R_g^{\text{KMC}}$  kann man dann folgendermaßen berechnen:

$$\langle \Delta R_g^2(\nu_0) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( R_g^{\text{MD}}(t_i) - R_g^{\text{KMC}}(t_i, \nu_0) \right)^2. \quad (4.7)$$

Dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Stützpunkte und  $R_g^{\text{KMC}}(t_i, \nu_0)$  ist der Wert des Gyrationradius in der KMC-Simulation zum Zeitpunkt  $t_i$ , wobei die Zeitachse mit dem Faktor  $1/\nu_0$  skaliert wurde.

### 4.3 Ergebnisse der MD-Simulationen

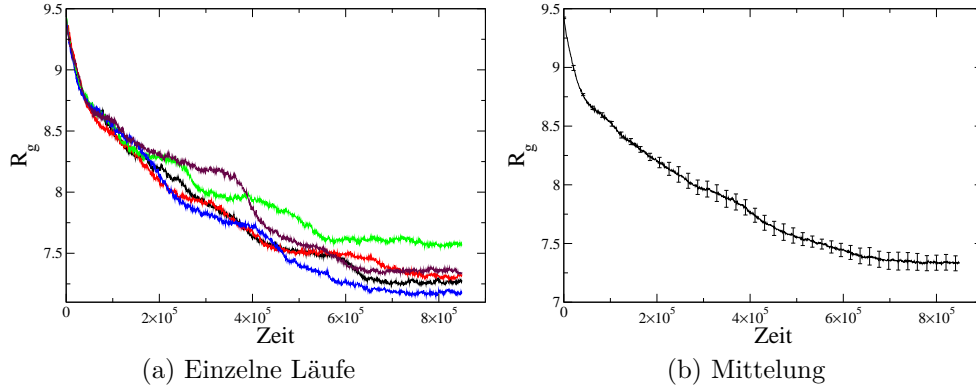


Abbildung 4.2: Verlauf des Gyrationradius für das Zylindersystem mit  $L = 30$  und  $R = 5$  bei  $T = 0.30$ .

Die Gyrationradien in der MD- und KMC-Simulation haben einen ähnlichen Verlauf. Beide nehmen mit der Zeit monoton ab, weil die Partikelform immer kugelförmiger wird. Aus diesem Grund hat die Kurve  $\langle \Delta R_g^2(\nu_0) \rangle$  immer genau ein Minimum bei einem bestimmten Wert von  $\nu_0$ , den man als optimal bezeichnen kann. Die Größe der mittleren Abweichung zeigt dabei, wie gut die Übereinstimmung der beiden Messkurven ist.

## 4.3 Ergebnisse der MD-Simulationen

### 4.3.1 Zylinder bei $T=0.30$

Die Ergebnisse der MD-Simulationen für die Entwicklung eines Zylinder mit  $L = 30$ ,  $R = 5$  bei  $T = 0.30$  sind in der Abbildung 4.2 präsentiert. Die Zahl der Atome betrug für diese Konfiguration  $N = 2646$ .

Die Abbildung beinhaltet zwei Graphen: Das linke Bild 4.2a zeigt den Verlauf von fünf unabhängigen Simulationen und das rechte Bild 4.2b stellt die Mittelung dar. Im rechten Bild sind zusätzlich die Fehlerbalken, die durch die Mittelung entstanden sind, eingezeichnet.

Die Abnahme des Gyrationradius am Anfang der Simulation verläuft in allen Simulationen gleich. Diese Phase dauert bis etwa  $t = 50000$  an. Während dieser Zeit wird die ursprünglich abgerundete Form in eine vollständig facettierte umgewandelt.

Ab dem Zeitpunkt  $t = 50000$  entstehen signifikante Unterschiede im Verlauf der Kurven. Nachdem sich die Facetten ausgebildet haben, verändert sich die Form des Partikels nur langsam. Die zeitliche Entwicklung des Systems

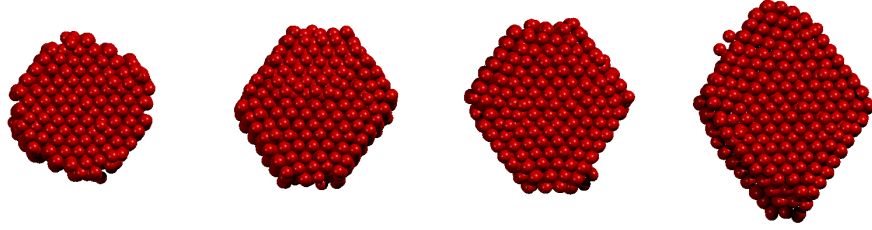


Abbildung 4.3: Änderung der Partikelform mit der Zeit. Die Zeit nimmt von links nach rechts zu. Die einzelnen Bilder entsprechen den Zeitpunkten  $t = 0$ ,  $t = 50000$ ,  $t = 250000$  und  $t = 450000$ .

wird durch die Nukleation neuer Inseln auf seitlichen (111) Facetten kontrolliert. Um eine neue Insel zu bilden, müssen sich die Adatome von den Enden des Zylinders lösen und durch Diffusion zur Mitte des Systems transportiert werden. Da die Diffusion bei  $T = 0.30$  vergleichsweise langsam abläuft, dauert es lange, bis sich eine neue Insel bildet. Wenn aber eine Insel nukleiert ist, lagern sich daran die frei diffundierenden Adatome solange an, bis die Insel die gesamte Facette umschließt. Dieses Verhalten ist durch eine schnelle Abnahme des Gyrationradius in der Abbildung 4.2a gekennzeichnet.

Der Gyrationradius ändert sich vom ursprünglichen Wert  $R_g = 9.42$  auf  $R_g = 7.34$  nach etwa  $8.5 \cdot 10^8$  Integrationsschritten. Da die Diffusionsprozesse bei  $T = 0.30$  nur sehr langsam ablaufen und für jede einzelne  $R_g(t)$  Kurve 50 Tage Rechenzeit nötig waren, wurden die Simulationsläufe bei  $t = 850000$  abgebrochen. Die Form des Partikels am Ende der Simulation ist weit von der Gleichgewichtsform entfernt. Wie die Daten für höhere Temperaturen später zeigen werden, liegt der Gleichgewichtsgyrationradius für ein Partikel aus  $N = 2646$  Atomen bei  $R_g \approx 6.7$ .

Die Zeitintervalle zwischen den Inselnukleationen sind zufällig verteilt und deswegen kann man den Verlauf des Gyrationradius aus einem einzigen Lauf nur schlecht als Eichkurve benutzen. Aus diesem Grund wurden für  $T = 0.30$  fünf unterschiedliche Simulationsläufe durchgeführt, wobei sie sich untereinander durch die Generierung der Anfangsgeschwindigkeiten der Atome unterscheiden. Die gemittelte Kurve in der Abbildung 4.2b behält die charakteristische Form einzelner Simulationen, glättet aber das sprunghafte Verhalten. Dadurch wird es erst möglich, diese Daten für Vergleiche mit den KMC-Simulationen nutzbar zu machen. In allen Vergleichen werden nur die gemittelten Kurven benutzt.

Abbildung 4.3 zeigt die Ansicht des Partikels zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Projektion ist so gewählt worden, dass die ursprüngliche Zylinderachse normal zu der Bildebene orientiert ist.

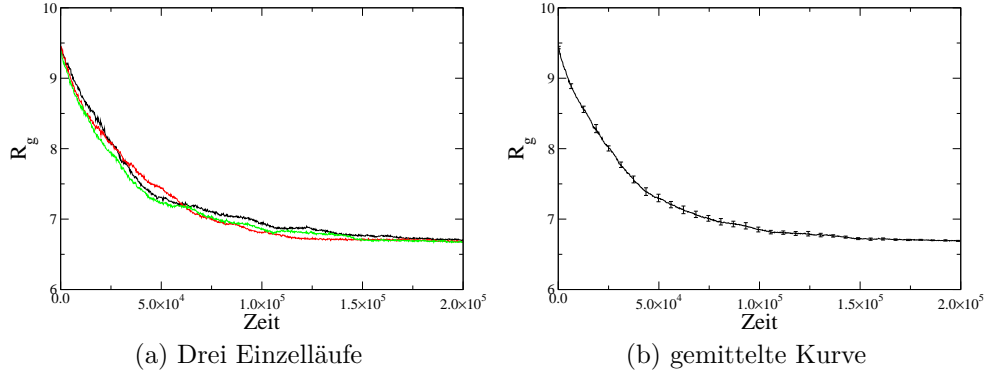


Abbildung 4.4: Verlauf des Gyrationradius eines Zylinders mit  $L = 30$  und  $R = 5$  bei  $T = 0.35$ .

Die abgerundete Anfangsform transformiert sich sehr schnell in ein Partikel mit der stark facettierten Oberfläche. Diese Form bleibt während des gesamten späteren Verlaufs erhalten. Die genauere Betrachtung der Oberfläche offenbart, dass die Seiten des Partikels aus vier (111) und zwei (100) Facetten bestehen. In den Bildern befinden sich die (111) Facetten auf der rechten und linken Seite.

Die Analyse der geometrischen Form zeigt, dass am Anfang der Simulation die Größe der (111) und der (100) Facetten gleich ist. Im Laufe der Zeit werden aber Inseln bevorzugt auf der (111) Facette gebildet, wodurch die relative Größe der (100) Facette abnimmt. Der Grund dafür ist wahrscheinlich ein Unterschied in den Diffusionskoeffizienten auf beiden Facetten. Die Diffusionsgeschwindigkeit auf der (100) Facette ist viel kleiner als auf der (111). Dadurch halten sich die Adatome dort viel länger und können entsprechend häufiger eine neue Insel nukleieren.

#### 4.3.2 Zylinder bei $T=0.35$

Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse des Sinterns eines Systems mit  $L = 30$  und  $R = 5$  bei  $T = 0.35$ . Abgebildet sind drei unterschiedlichen Simulationsläufe (Bild 4.4a) und die gemittelte Kurve mit deren Fehlerbalken (Abbildung 4.4b). Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Messwerte von den Mittelwerten.

Der auffälligste Unterschied zu den Resultaten der Simulationen bei  $T = 0.30$  ist der geänderte Charakter der Kurven  $R_g(t)$ . Die Stufen sind fast vollständig verschwunden, man kann nur einige Bereiche mit konstantem Gyrationradius erkennen. Kleine Stufen sind z.B. in der grünen Kurve bei

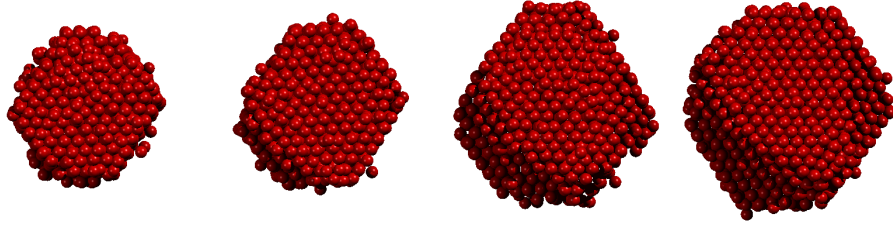


Abbildung 4.5: Entwicklung der Partikelform während des Sinterns bei  $T = 0.35$ . Die Einzelbilder entsprechen den Zeitpunkten  $t = 11000$ ,  $t = 30000$ ,  $t = 101000$  und  $t = 251000$ .

$t = 60000$  oder in der schwarzen Kurve bei  $t \approx 120000$  zu sehen. Der Verlauf der roten Kurve enthält dagegen gar keine Stufen. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Gyrationradius während der gesamten Simulation kontinuierlich auf den Gleichgewichtswert von  $R_g = 6.69$  abnimmt. Wegen des kontinuierlichen Charakters der Einzelkurven sind die Fehlerbalken der gemittelten Kurve relativ klein.

Die Relaxationszeit von einer Zylinderform zu der kompakten Gleichgewichtsform beträgt  $t \approx 200000$ . Einen genauen Wert der Relaxationszeit kann man nur schwer bestimmen, da sich die Gleichgewichtsform nur schwer definieren lässt und die Abweichung des Gyrationradius vom minimalen Wert für die Zeiten  $t > 150000$  sehr klein ist.

Abbildung 4.5 zeigt einige Bilder der Partikelform während des Sinterns. Die Projektion ist wieder so gewählt worden, dass die Rotationsachse des Zylinders normal zu der Bildebene orientiert ist. In der Anfangsphase der Relaxation zeigt die Oberfläche qualitativ ein zu  $T = 0.30$  ähnliches Verhalten. Nach einer relativ kurzen Periode bilden sich vier (111) und zwei (100) Facetten aus. Im weiteren Verlauf der Simulation wird die Form des Partikels durch die Nukleation der Inseln auf diesen Facetten geändert. Dabei werden die Atome von den Enden des Zylinders in die Mitte des Systems transportiert.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der  $T = 0.30$  Simulation wird die Oberfläche gleichmäßig zwischen den Facetten verteilt. Eine Andeutung der Tendenz, kleine (100) Facetten zu bevorzugen, ist im dritten Bild noch sichtbar. Im weiteren Verlauf wird die Oberfläche aber gleichmäßig zwischen allen Facetten geteilt, und das Partikel erhält eine kompakte runde Form. Ein weiterer Unterschied zu den Simulationen bei  $T = 0.30$  ist die Zahl der diffundierenden Oberflächenatome, die man leicht an den Seiten des Systems erkennen kann. Offenbar ist die Temperatur  $T = 0.35$  hoch genug für Prozesse, die freie Adatome generieren.

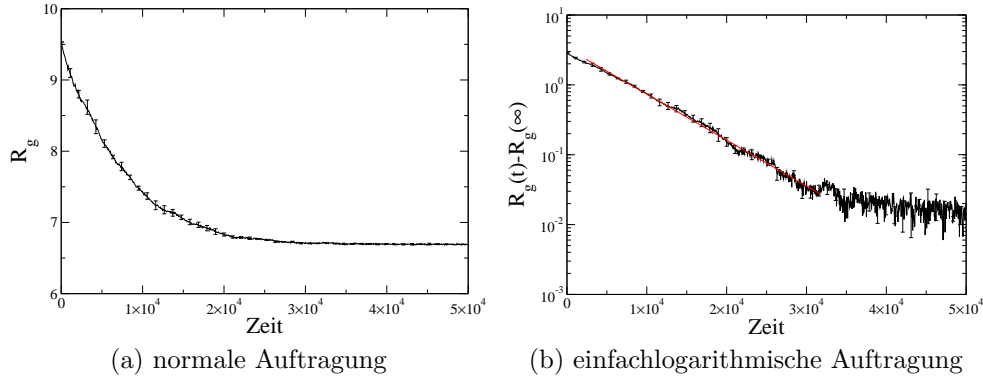


Abbildung 4.6: Verlauf des Gyrationradius bei  $T = 0.40$ . Das linke Bild zeigt den Gyrationradius in einer normalen Auftragung. Im rechten Bild ist die Differenz  $R_g(t) - R_g(\infty)$  in einfachlogarithmischer Auftragung mit einem exponentiellen Fit im Bereich  $2500 < t < 20000$  präsentiert.

#### 4.3.3 Zylinder bei $T=0.40$

Die letzte und höchste Temperatur, die untersucht wurde, ist  $T = 0.40$ . Im Verlauf der Einzelmessungen sind jetzt gar keine Stufen zu sehen, und das quantitative Verhalten des Gyrationradius ändert sich nur sehr wenig von Simulation zu Simulation. Aus diesem Grund wurden nur  $n = 2$  Simulationen bei  $T = 0.40$  durchgeführt.

Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf des gemittelten Gyrationradius sowohl in linearer als auch in semilogarithmischer Auftragung. Das Partikel relaxiert jetzt noch schneller, bereits nach  $t = 30000$  wird die Gleichgewichtsform angenommen. Der besonders glatte Verlauf des Gyrationradius hat mich dazu veranlasst, die Relaxationszeit in die Gleichgewichtsform quantitativ zu untersuchen. In der semilogarithmischen Auftragung im Bild 4.6b fällt der Gyrationradius im Bereich  $2500 < t < 20000$  linear ab. Das bedeutet, dass es sich dabei um einen exponentiellen Zerfall der Form

$$R_g(t) = R_g(\infty) + (R_g(0) - R_g(\infty))e^{-\gamma t} \quad (4.8)$$

handelt. Durch Regression wurde folgender Wert von  $\gamma$  ermittelt:

$$\gamma = 1.51 \cdot 10^{-4}.$$

Die exponentielle Abhängigkeit des Gyrationradius von der Sinterzeit kann im Rahmen des von Koch und Friedlander [80] entwickelten konti-

nuierlichen Modells verstanden werden. Die Entwicklung der Oberfläche eines Agglomerats aus Nanopartikeln wird durch folgende Formel beschrieben:

$$\frac{dA(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(A(t) - A_{\text{eq}}). \quad (4.9)$$

Dabei ist  $A(t)$  die Oberfläche des Agglomerats zum Zeitpunkt  $t$  und  $A_{\text{eq}}$  die Oberfläche der Gleichgewichtsform. Mit  $\tau$  wird die charakteristische Relaxationszeit bezeichnet. Unter der Annahme zeitunabhängiger Parameter  $\tau$  und  $A_{\text{eq}}$  beschreibt Gleichung (4.9) einen exponentiellen Zerfall der Oberfläche:

$$A(t) = A_{\text{eq}} + (A(0) - A_{\text{eq}})e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.10)$$

Die exponentiell langsame Annäherung der Oberfläche an den Gleichgewichtswert bedeutet auch eine exponentielle Abnahme des Gyrationradius und erklärt damit die Abhängigkeit (4.8).

#### 4.3.4 CNA-Analyse der inneren Struktur

In den vorherigen Abschnitten wurden die geometrische Form der Partikel und ihre zeitliche Entwicklung untersucht. Zum Verständnis der Sinterdynamik ist es außerdem wichtig zu sehen, was im Inneren des Systems passiert. Die Analyse der inneren Partikelstruktur erfolgte mit Hilfe der common neighbor analysis (CNA) [81, 82]. Diese Methode erlaubt es, die lokale Nachbarschaft jedes einzelnen Bulkatoms zu bestimmen. Je nach Anordnung der Nachbarn können die Atome in mehrere Gruppen unterteilt werden. Da sich die Atome in Lennard-Jones-Kristallen in fcc-Strukturen anordnen, kann man sie in fcc- und hcp-angeordnete Atome unterteilen. Damit lassen sich die Defekte der kristallinen Struktur sehr einfach visualisieren.

In diesem Abschnitt werden die Endkonfigurationen aus den MD-Simulationen mit Hilfe der CNA untersucht. Die Positionen der Atome aus der Simulation entsprechen wegen den thermischen Fluktuationen nicht den perfekten Kristallgitterpositionen. Aus diesem Grund wurden die Systeme zuerst auf  $T = 0$  abgekühlt. In diesem Schritt wird die Atomkonfiguration in eine MD-Simulation mit  $T = 0$  geladen. Das Abkühlen erfolgt durch die ständige Abfuhr der thermischen Energie aus dem System, d.h. nach jedem Integrationsschritt werden alle Geschwindigkeiten auf null gesetzt. Diese Simulation wird solange ausgeführt, bis die größte im System wirkende Kraft einen Schwellwert unterschreitet. So wird sichergestellt, dass die Auswirkungen der Unordnung vernachlässigbar sind, und bei der Analyse die meisten Atome in die richtigen Gruppen eingeordnet werden können.

Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der CNA-Analyse für die Atomkonfigurationen der Partikel am Ende der MD-Simulationen bei  $T = 0.30$ ,  $T = 0.35$



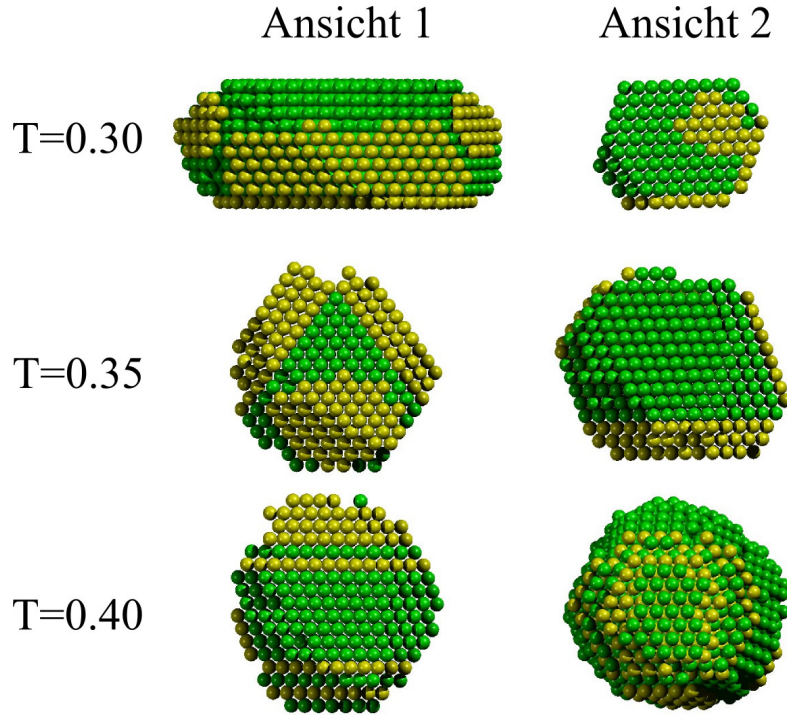


Abbildung 4.7: Identifikation der lokalen Anordnung der Atome für unterschiedliche Temperaturen. Die Abbildung zeigt die Bulkatome am Ende der MD-Simulation für drei unterschiedliche Temperaturen. Pro Temperatur werden zwei Ansichten gezeigt, die grünen Kugeln sind die fcc-kordinierte Atome und gelb sind die Atome mit der hcp-Nachbarschaft dargestellt.

und  $T = 0.40$ . Gezeigt werden nur die Bulkatome, weil die Methode nur auf vollständig koordinierte Atome anwendbar ist. Die Farben kodieren die Gruppenzugehörigkeit: Die grün gezeichneten Atome haben fcc-Nachbarschaft und die gelben Atome sind hcp-koordiniert. Die gelben Atome stellen somit die Atome dar, die durch einen Stapelfehler in der Atomschichtfolge zu beschreiben sind. Am besten erkennt man das im linken Bild für  $T = 0.40$ , wo die durchgehende Reihe der Atome an der gelben Schicht gebrochen wird.

Generell ist erkennbar, dass sich die Stapelfehler in den Bereichen nahe der Oberfläche ausbilden. Das ursprüngliche zylindrische Partikel hatte eine ideale fcc-Struktur und würde in dem Bild grün erscheinen. Während der Relaxation zur Kugelform bilden sich an den seitlichen (111) Facetten neue Inseln, und dabei gibt es eine gewisse Freiheit in der Wahl der Nukleationsposition. Wenn sich nämlich die Adatome beim Aufeinandertreffen an den hcp-Gitterplätzen befinden, wird die neu entstandene Insel die fcc-Symmetrie

verletzen, und die neue Insel wächst an den hcp-Positionen weiter. Deswegen sind die Stapelfehlerschichten so weit vom Zentrum des Partikels entfernt. Man erkennt, dass sich bei höheren Temperaturen mehr Stapelfehler auszubilden. Die Partikel, die bei  $T = 0.30$  sintern, haben nur wenige Schichten direkt unter der Oberfläche, die sich durch eine hcp-Anordnung der Atome beschreiben lassen. Bei höheren Temperaturen ist die Zahl der fehlorientierten Schichten viel größer. Diese Tatsache hängt damit zusammen, dass das Partikel bei  $T = 0.30$  nicht vollständig relaxiert ist und deswegen noch keine Möglichkeit hatte, Stapelfehler auszubilden.

Sobald sich ein Stapelfehler ausgebildet hat und die Insel bis zum Rand der Facette gewachsen ist, gibt es keine Möglichkeit, diesen Fehler auszuheilen. Zum Entfernen des Stapelfehlers wäre eine makroskopische Verschiebung eines Teilsystems notwendig, und die Differenz in den Bindungsenergien zwischen den fcc- und hcp-orientierten Atomen liegt im Prozentbereich. Die thermischen Fluktuationen des Gitters reichen einfach nicht aus, um so eine große Änderung des Systemzustandes zu bewerkstelligen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nicht untersucht, wie sich die Fehler in der Stapelfolge einzelner Kristallschichten auf die Relaxation der Partikel auswirken. Wie die Ansichten der einzelnen Partikel in der Abbildung 4.7 zeigen, sind die Schichten fast immer parallel zu der Rotationsachse des Zylinders orientiert. Dadurch entstehen Oberflächendefekte nur in kleinen Regionen in der Nähe der Facettenkanten. Wir vermuten, dass der Einfluss von solchen Defekten auf die Diffusion der Adatome nur schwach ausgeprägt ist. Die KMC-Simulation kann die Defekte im Kristallgitter nicht wiedergeben, weil die Positionen der Atome auf ideale fcc-Gitterplätze begrenzt sind. Es steht offen, ob die Implementierung der zusätzlichen Bindungspositionen noch durchgeführt werden soll oder nicht.

## 4.4 KMC-Simulationen

In diesem Kapitel werden die Parameter der KMC-Simulation durch den Vergleich mit den gezeigten Ergebnissen optimiert. Ausgehend von derselben Konfiguration wie in den MD-Simulationen werden die KMC-Simulationen mit unterschiedlichen Werten der Parameter ausgeführt. Die Geschwindigkeit der KMC-Simulation lässt es zu, viele Parametersätze schnell durchzuprobieren, weil sie in der Regel weniger als eine Stunde Rechenzeit benötigen.

Pro Parametersatz werden jeweils fünf Simulationen mit unterschiedlichen Startwerten des Zufallszahlengenerators durchgeführt und anschließend gemittelt, um einen typischen Verlauf des Gyrationradius zu ermitteln. Nachdem man die  $R_g^{\text{KMC}}(t)$  Kurve erhalten hat, sucht man nach dem

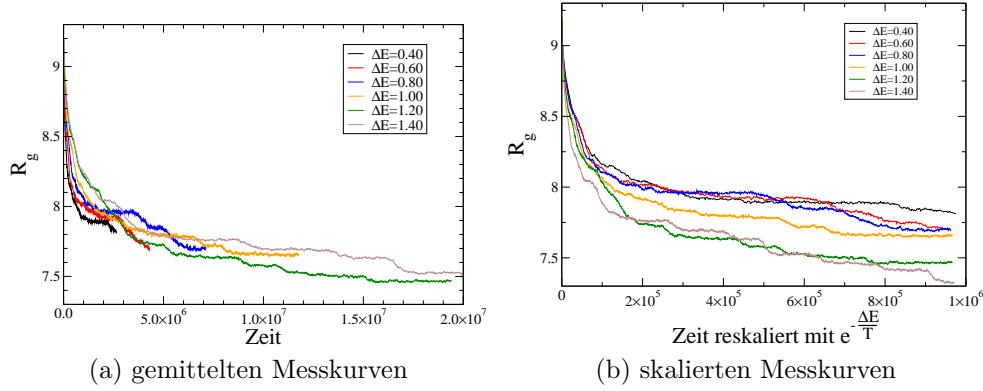


Abbildung 4.8: Verlauf des Gyrationradius in der KMC-Simulation bei  $T = 0.40$ . Gezeigt sind die Ergebnisse der Mittelung über fünf unabhängige Simulationen für unterschiedliche Werte des Energieparameters  $\Delta E$ . Die Abbildung 4.8b zeigt dieselben Messdaten mit der skalierten Zeitachse. Der Skalierungsfaktor ist  $\exp(-\Delta E/T)$ .

optimalen Wert von  $\nu_0$ , der die Abweichung von dem MD-Verlauf minimiert (siehe Gleichung (4.7)). Der auf diese Weise erhaltene Satz an Parametern  $\Delta E$  und  $\nu_0$  wird dann anhand der Abweichung beurteilt.

### 4.4.1 Einfluss des Energieparameters $\Delta E$

Im Kapitel 3.1 wurde der Wert des Parameters  $\Delta E = 1.31$  bzw.  $\Delta E = 1.00$  abgeschätzt, der die kleinste durchschnittliche Abweichung der modellierten von der exakten Aktivierungsenergie für unterschiedliche Diffusionspfade darstellt. Um den Einfluss dieses Parameters auf die Sinterdynamik besser zu verstehen, wurde der Parameterraum von  $\Delta E$  konsequent abgetastet. Die Variation des Parameters erfolgte im Bereich von 0.40 bis 1.40 in Schritten von 0.20. Die Auswirkung des Energieparameters  $\Delta E$  auf das Sinterverhalten wurde bei  $T = 0.40$  analysiert. Die Dauer jedes einzelnen Laufs war  $n = 2 \cdot 10^7$  Simulationsschritte.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in der Abbildung 4.8 präsentiert. Das Diagramm 4.8a zeigt die über fünf Simulationsläufe gemittelten Messkurven. Zur Mittelung der Daten war ein Interpolationsschritt notwendig, da die Zeitinkremente nach jedem Simulationsschritt zufällig verteilt sind. Die Werte des Gyrationradius wurden für die Zeitpunkte  $t_i = i \cdot dt$  mit  $dt = 5000$  durch lineare Interpolation ausgerechnet und anschließend gemittelt.

Der Verlauf von  $R_g(t)$  ist trotz der hohen Temperatur von  $T = 0.40$  stark gestuft. Die Entwicklung des Gyrationradius erfolgt durch schlagartige

Abnahme zu den Zeitpunkten, an denen eine neue Insel auf der Facette nukleiert. Die Zeitpunkte, zu denen die Nukleation stattfindet sind zufällig, wodurch eine starke Streuung der Messdaten entsteht. Durch die Mittelung werden die Sprünge in  $R_g$  aufgeweicht, sind aber trotzdem noch gut sichtbar. Die Fehlerbalken werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht eingezeichnet, für längere Zeiten betragen sie etwa 0.1.

Der Parameter  $\Delta E$  hat mehrere Auswirkungen auf die Dynamik des Systems. Als erstes werden die Diffusionsprozesse zu den stabilen Bindungsplätzen mit der Zunahme von  $\Delta E$  immer langsamer. Da die Aktivierungsenergie durch einen Boltzmann-Faktor in die Hüpftrate eingeht und  $\Delta E$  addiert wird, werden alle Raten der stabilen Prozesse mit demselben Faktor  $\exp(-\Delta E/T)$  skaliert. Die Prozesse, die über instabile Gitterplätze führen, bleiben dagegen unangetastet. Dadurch erfolgt eine Verschiebung der Balance zwischen Diffusion über die stabilen und instabilen Bindungsplätze. Effektiv bewirkt die Erhöhung des Parameters  $\Delta E$  also die Beschleunigung der Diffusion über die Inselkanten, schnelleren Wechsel der Facetten und die vermehrte Erzeugung neuer Adatome durch die Desorption aus der Oberfläche.

Eine weitere Auswirkung ist die Veränderung des mittleren Zeitinkrements  $\langle dt \rangle$ , da es invers proportional zu der Gesamtrate ist. Die Gesamtrate der stabilen Prozesse ist proportional zu dem Faktor  $\exp(-\Delta E/T)$ . Wenn man bedenkt, dass die Zeitentwicklung im Wesentlichen durch große Raten kontrolliert wird, kann man das mittlere Zeitinkrement wie folgt ausdrücken:

$$\langle dt \rangle \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{T}\right). \quad (4.11)$$

Die Diffusionsprozesse, die zu instabilen Gitterplätzen führen gehen in die Bestimmung des mittleren Zeitinkrements nur als kleine Korrekturen ein, weil sie in der Regel viel höhere Aktivierungsenergien und damit viel kleinere Raten haben.

Wegen der Abhängigkeit (4.11) des mittleren Zeitinkrements von dem Parameter  $\Delta E$  ist es schwierig, die einzelnen Kurven in der Abbildung 4.8 zu vergleichen. Aus diesem Grund werden die Gyrationenradien mit den skalierten Zeitachsen in der Abbildung 4.8b aufzutragen. Der Skalierungsfaktor für die Messkurve mit dem Energieparameter  $\Delta E$  ist gleich  $\exp(-\Delta E/T)$ . Auf diese Weise ist der Verlauf des Gyrationenradius von dem Einfluss des Parameters  $\Delta E$  auf die Zeit bereinigt worden.

Anhand der Abbildung 4.8b ist es viel einfacher, den Einfluss des Parameters auf die Relaxationsdynamik zu beobachten. Wie erwartet, haben alle Simulationen mit der skalierten Zeitachse ungefähr dieselbe Dauer, weil

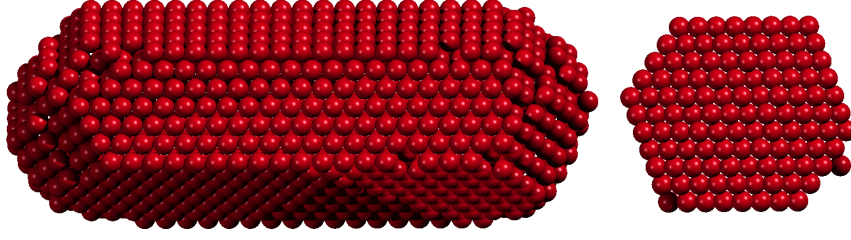


Abbildung 4.9: Die Partikelform in der KMC-Simulation mit  $\Delta E = 0.40$  nach  $t = 100000$ .

das Zeitinkrement jetzt nicht mehr vom Parameter  $\Delta E$  abhängt. Für kurze Zeitskalen verlaufen alle Kurven sehr ähnlich, bis der Gyrationradius den Wert  $R_g \approx 8.2$  annimmt. Danach haben die Partikel eine sehr stabile Form, die sich durch selten auftretende Inselnukleationen sehr langsam ändert. Die Variation des Parameters  $\Delta E$  betrifft nur die Raten der Diffusionsprozesse, die zu stabilen Bindungsplätzen führen. Deswegen ist die Erhöhung von  $\Delta E$  und anschließende Zeitskalierung mit dem Faktor  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  gleichbedeutend mit einer Absenkung der Raten für die Diffusion zu den instabilen Bindungsplätzen. Die Tatsache, dass die Kurven mit größeren Werten von  $\Delta E$  in der Abbildung 4.8b qualitativ schneller abfallen, verdeutlicht die Wichtigkeit der Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze.

Die Auswirkung des Energieparameters wird erst ab dem Wert  $\Delta E = 1.0$  signifikant. Auf kurzen Zeitskalen haben alle Kurven denselben Charakter, weil die Sinterdynamik von der Facettenbildung dominiert wird. In dieser Zeit wird die zunächst runde Form des Zylinders in eine stark facettierte umgewandelt. Erst später fangen die Systeme an, sich zu unterscheiden.

Die geometrische Form des Partikels, die dem Gyrationradius von 8.2 entspricht, ist in der Abbildung 4.9 dargestellt. Das Bild stammt aus der Simulation mit  $\Delta E = 0.40$  und wurde nach  $t = 100000$  aufgenommen. Die Ansichten des Partikels zeigen, dass es vollständig facettiert ist. Die Seiten des Zylinders bestehen wie in der MD-Simulation aus vier breiten (111) und zwei schmalen (100) Facetten. Auf der Oberfläche des Partikels befinden sich auffällig wenig freie Adatome im Vergleich zu der MD-Simulation.

Die KMC-Simulationen zeigen, dass das Verändern des Energieparameters  $\Delta E$  nicht ausreicht, um das Partikel zu einer runden Form relaxieren zu lassen. Wie in der MD-Simulation hätte die Gleichgewichtsform einen Gyrationradius von  $R_g \approx 6.6$ , dieser wird aber nicht erreicht. Das Erhöhen der Energiebarrieren für die Diffusion über stabile Bindungsplätze schafft ein wenig Hilfe, reicht aber nicht aus, um den Verlauf der MD-Simulation

wiederzugeben. Setzt man höhere  $\Delta E$  ein, wird die Relaxation etwas schneller, bleibt aber qualitativ ähnlich. Man kann außerdem den Wert der zusätzlichen Energiebarriere nicht beliebig erhöhen, wie die Untersuchung der einzelnen Diffusionspfade im Kapitel 3.1 gezeigt hat.

Die meisten in der Tabelle 3.1 aufgeführten Werte liegen unterhalb von 1.4, was eine Obergrenze für den Parameter festlegt. Die Untersuchung der KMC-Systeme bei  $T = 0.30$  und  $T = 0.35$ , die hier nicht gezeigt wurde, führt zu einem ähnlichen Ergebnis: Der Verlauf der Relaxation in KMC-Simulationen entspricht nicht den MD-Simulationen und kann alleine durch die Wahl des Parameters  $\Delta E$  nicht genügend beeinflusst werden. Aus diesem Grund können die KMC-Daten nicht dazu genutzt werden, den Wert des Parameters zu optimieren. Die Entwicklung verläuft qualitativ ganz anders.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die KMC-Simulation in der jetzigen Form nicht dazu geeignet ist, ein Optimierungsverfahren der Parameter  $\Delta E$  und  $\nu_0$  durchzuführen. Die schwache Auswirkung des Parameters  $\Delta E$  auf die Relaxation deutet darauf hin, dass die Diffusion über die instabilen Gitterplätze für die Sinterdynamik entscheidend ist. In den nächsten Abschnitten wird versucht, durch eine Modifikation des ursprünglichen KMC-Modells das Problem der langsamen Relaxation zu lösen.

#### 4.4.2 Skalierung der „instabilen“ Aktivierungsenergien

Die KMC-Simulation kann allein durch das Ändern der Energiebarrieren für die Diffusionspfade über stabile Bindungsplätze nicht an die Dynamik der MD-Simulation angepasst werden. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt die Auswirkung einer Absenkung der Energiebarrieren für die Hüpfprozesse zu den instabilen Gitterplätzen untersucht. Es gibt mehrere Ansätze, wie man die Aktivierungsenergie verkleinern kann. In dieser Arbeit habe ich mich für die Variante einer gleichmäßigen Skalierung aller Aktivierungsenergien für instabile Hüpfprozesse entschieden.

Wir führen den Skalierungsfaktor  $S$  ein, der für alle instabilen Zielplätze denselben Wert hat. Die modifizierte Aktivierungsenergie lautet:

$$E_a = S \cdot (E_b^f - E_b^i). \quad (4.12)$$

Da die Barrieren abgesenkt werden sollen, gilt  $S \leq 1$ . Die Änderung der Energiebarrieren für Diffusionspfade über instabile Gitterplätze stellt einen starken Eingriff in die Dynamik der Diffusion dar und sollte deswegen so klein wie möglich ausfallen. Deswegen wird der Parameter  $S$  im Bereich  $0.65 \leq S \leq 1$  in 0.05 Schritten variiert.

Die Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf des Gyrationradius für sechs unterschiedliche Werte von  $S$ . Jeder Graph ist das Ergebnis der Mittelung von

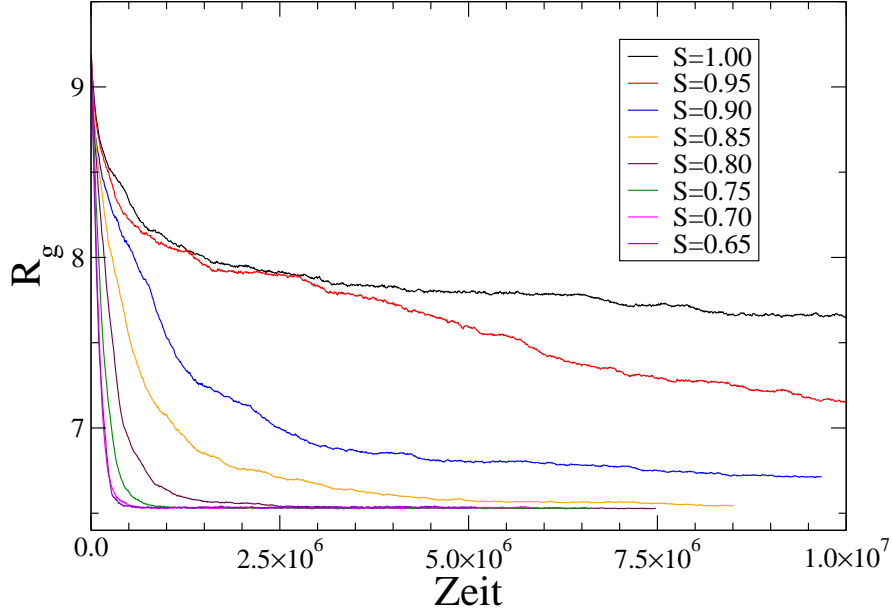


Abbildung 4.10: Verlauf des Gyrationradius für unterschiedliche Werte des Skalierungsfaktors  $S$ . Die einzelnen Kurven sind die Mittelungen über fünf unterschiedliche Simulationsläufe. Die Simulationstemperatur ist  $T = 0.40$ , der Energieparameter  $\Delta E = 1.0$ .

fünf Simulationen mit  $n = 2 \cdot 10^7$  Schritten, die bei  $T = 0.40$  durchgeführt worden sind.

Durch den Einsatz des Skalierungsfaktors  $S$  ist es möglich, den Charakter der Relaxation zu verändern. Während die nicht skalierte  $S = 1$  Kurve stark gestuft ist und für längere Zeitabschnitte konstant bleibt, verläuft die Kurve für  $S = 0.75$  sehr glatt und führt innerhalb kurzer Zeit zur vollständigen Relaxation. Der Gleichgewichtsgyrationradius, der sich am Ende der Simulation einstellt, beträgt  $R_g = 6.53$ . Qualitativ sind die Graphen mit  $S \leq 0.80$  sehr ähnlich zu der in Abbildung 4.6a gezeigten Kurve. Für größere Werte scheint die Auswirkung der Skalierung noch nicht auszureichen.

Eine weitere Auswirkung des Skalierungsfaktors ist das Ändern des mittleren Zeitinkrementes. Das sieht man an den Graphen in der Abbildung 4.10, wo nach der gleichen Zahl an Simulationsschritten unterschiedliche Simulationszeiten erreicht werden. Die Erklärung für dieses Verhalten ist einfach: Nachdem sich alle freien Adatome an die Facettenränder angedockt haben, bestimmen die instabilen Diffusionspfade die Zeitentwicklung. Wenn die Energiebarrieren für diese Prozesse abgesenkt werden, nimmt die Gesamt-rate zu und damit wird das mittlere Zeitinkrement kleiner.

Die Suche nach den besten Werten der Parameter  $\Delta E$  und  $S$  erfolgte durch ein konsequentes Scannen des Parameterraums. Für jedes Paar der Parameter wurde anschließend der optimale Wert der Versuchsfrequenz  $\nu_0$  und die dazugehörige mittlere quadratische Abweichung  $\langle R_g(\nu_0) \rangle$  bestimmt. Nachdem die Daten für alle untersuchten Parameterpaare vorhanden sind, kann man Rückschlüsse auf die Güte einzelner Kombinationen ziehen.

Während der Auswertung stellte sich heraus, dass die Gyrationenradien am Ende der MD-Simulationen stets über den KMC-Werten liegen. Die Ursache dafür ist die thermische Ausdehnung des Gitters. Um die Messdaten besser vergleichen zu können, habe ich Korrekturfaktoren für die MD-Daten ausgerechnet. Dabei wurden die Atompositionen aus einem Schnappschuss am Ende der MD-Simulation genommen und in einer weiteren MD-Simulation auf  $T = 0$  abgekühlt. Der Korrekturfaktor ist als Verhältnis der Gyrationenradien bei der Temperatur  $T_{\text{sim}}$  und bei  $T = 0$  definiert:

$$f_{sk} = \frac{R_g(T = 0)}{R_g(T_{\text{sim}})}. \quad (4.13)$$

Die bei der Kalibrierung benutzten MD-Daten wurden dann mit dem entsprechenden Faktor korrigiert, so dass die thermische Ausdehnung keine Rolle mehr spielt. Die Korrekturfaktoren haben folgende Werte:

$$T = 0.30 : \quad f_{sk} = 0.983 \quad (4.14)$$

$$T = 0.35 : \quad f_{sk} = 0.979 \quad (4.15)$$

$$T = 0.40 : \quad f_{sk} = 0.973 \quad (4.16)$$

Der typische Verlauf der mittleren Abweichung in Abhängigkeit von der Versuchsfrequenz zeigt die Abbildung 4.11. Die  $y$ -Achse ist logarithmisch dargestellt, um die Abbildung übersichtlich zu halten. Auf der  $x$ -Achse ist die inverse Versuchsfrequenz aufgetragen. Man sieht, dass erst ab dem Skalierungsfaktor  $S = 0.80$  eine sinnvolle Kalibrierung der KMC-Simulation möglich ist. Bei dem Einsatz größerer Skalierungsfaktoren ist die Abweichung zu groß. Der Wert  $S = 0.75$  führt zu der besten Übereinstimmung mit der mittleren Abweichung von  $\langle \Delta R_g \rangle \approx 0.1$ .

Als Ergebnis der Kalibrierung der Versuchsfrequenz sind die optimalen Versuchsfrequenzen  $\nu_0$  für unterschiedliche Energieparameter  $\Delta E$  und alle Temperaturen ermittelt worden. Es ist schwierig, einen optimalen Parametersatz aus diesen Daten auszuwählen, weil es neben der mittleren Abweichung auch noch weitere Kriterien gibt, die Einfluss auf die Entscheidung haben. Erstens sollte die mittlere Abweichung von KMC- und MD-Daten für alle Temperaturen klein sein. Zweitens dürfen die Versuchsfrequenzen sich



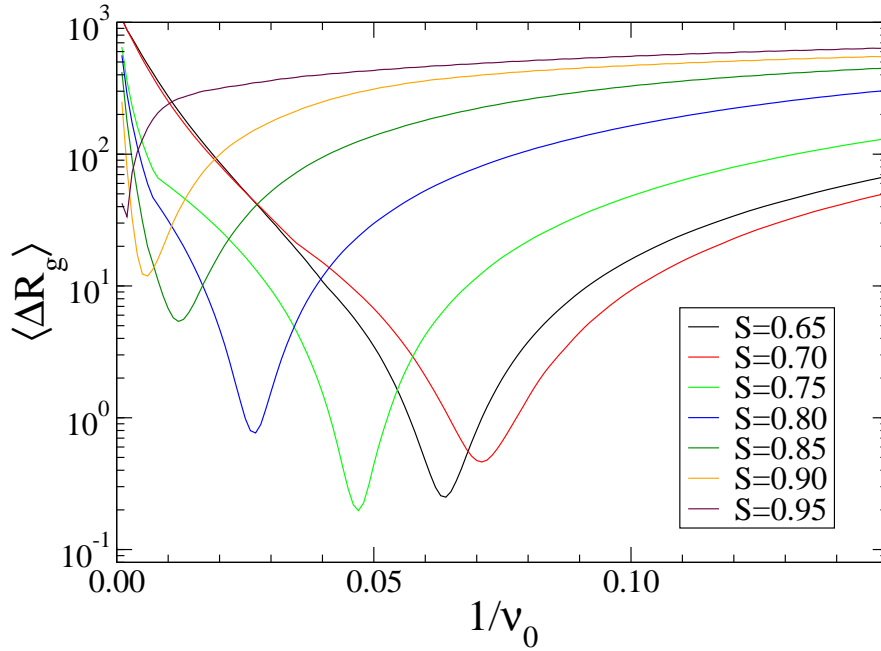


Abbildung 4.11: Mittlere quadratische Abweichung der Gyrationradien als Funktion der inversen Versuchsfrequenz für unterschiedliche Werte des Parameters  $S$ . Die Kurven stammen aus den Simulationen bei  $T = 0.40$  mit  $\Delta E = 1.0$ .

nur wenig mit der Temperatur ändern. Und Drittens sollen die Versuchsfrequenzen möglichst kleine Werte annehmen.

Um die Auswahl des Parameterpaares  $(\Delta E, S)$  zu erleichtern, wurden aus den Kalibrierungsdaten die Mittelwerte und die Standardabweichungen  $\sigma_\nu$  der Versuchsfrequenzen bestimmt. Dazu sind die Ergebnisse der Kalibrierung (also die Werte der Versuchsfrequenz  $\nu_0$  und der mittleren Abweichung  $\langle \Delta R_g \rangle$ ) nochmal über verschiedene Temperaturen gemittelt worden. Die Resultate sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. In den ersten zwei Spalten sind die unterschiedlichen Parameterpaare aufgeführt, die dritte Spalte zeigt den Mittelwert der Versuchsfrequenz, die vierte Spalte enthält die Streuung der Versuchsfrequenz, und in der letzten Spalte stehen die mittlere Abweichungen der Gyrationradien zwischen MD und KMC.

Wie man der Tabelle 4.1 entnehmen kann, liefert der Wert  $S = 0.75$  die beste Übereinstimmung der KMC-Messdaten mit denen von MD. Die Wahl des Parameters  $\Delta E$  kann man anhand der Kombination aus  $\sigma_\nu$  und  $\Delta R_g$  treffen, wonach der Wert  $\Delta E = 1.00$  am geeignetsten erscheint. Er hat zwar

$S$	$\Delta E$	$\langle \nu_0 \rangle$	$\sigma_\nu$	$\langle \Delta R_g \rangle$
0.75	0.60	9.49	4.71	0.32
0.75	0.80	12.42	6.06	0.59
0.75	1.00	15.33	6.54	0.24
0.75	1.20	21.15	7.99	0.23
0.80	0.60	21.36	6.58	1.73
0.80	0.80	25.91	11.09	1.52
0.80	1.00	33.09	9.52	1.23
0.80	1.20	41.55	12.63	1.06

Tabelle 4.1: Gemittelte Versuchsfrequenzen, Streuung der Versuchsfrequenz und Abweichungen des Gyrationradius als Funktionen der Modellparameter. Die Mittelwerte und die Streuung  $\sigma_\nu$  wurden aus den optimalen Werten für drei unterschiedliche Temperaturen ausgerechnet.

nur die zweitbeste Abweichung in  $R_g$ , verursacht aber eine kleinere Streuung der Versuchsfrequenzen.

Die Skalierung der Aktivierungsenergien für die Diffusion über instabile Bindungsplätze macht es möglich, das Relaxationsverhalten einer Zylinderkonfiguration in der KMC-Simulation sehr gut wiederzugeben. Die Parameterkombination ( $\Delta E = 1.0, S = 0.75$ ) scheint am besten geeignet zu sein, die KMC-Simulation zu kalibrieren. Die Ergebnisse der Analyse zeigen, dass der Gyrationradius im Schnitt um  $\Delta R_g = 0.24$  über die gesamte Sinterzeit abweicht, was als sehr guter Erfolg bezeichnet werden kann. Es gibt aber auch negative Seiten: Die kalibrierte Versuchsfrequenz in der KMC-Simulation hängt von der Simulationstemperatur ab. Die beste Übereinstimmung der Ergebnisse wird erzielt, wenn man die Versuchsfrequenzen  $\nu_0(T = 0.30) = 8.33$ ,  $\nu_0(T = 0.35) = 16.39$  und  $\nu_0(T = 0.40) = 21.27$  nimmt. Eine so starke Streuung ist die Folge der vielen Modellannahmen und Vereinfachungen. Insbesondere wirkt sich das sehr einfache Energiemodell auf die Zeitentwicklung und damit auf die effektive Versuchsfrequenz aus. Die Abbildung 4.12 fasst die Ergebnisse der Kalibrierung mittels der Skalierung der Aktivierungsenergien für instabile Zielplätze zusammen. Die Übereinstimmung der Messdaten ist sehr gut, es gibt aber noch einige Fragen, die zu klären sind.

Eine besonders problematische Stelle bei der Kalibrierung ist die Begründung für die Skalierung der instabilen Aktivierungsenergien. Wie die Analyse einzelner Diffusionspfade im Kapitel 3.1 gezeigt hat, werden diese Aktivierungsenergien prinzipiell mit guter Genauigkeit von unserem Energiemodell wiedergegeben. Es gibt einige Ausnahmen, die auf die Einschränkung der möglichen Atompositionen auf die fcc-Gitterplätze zurückzuführen sind. Diese

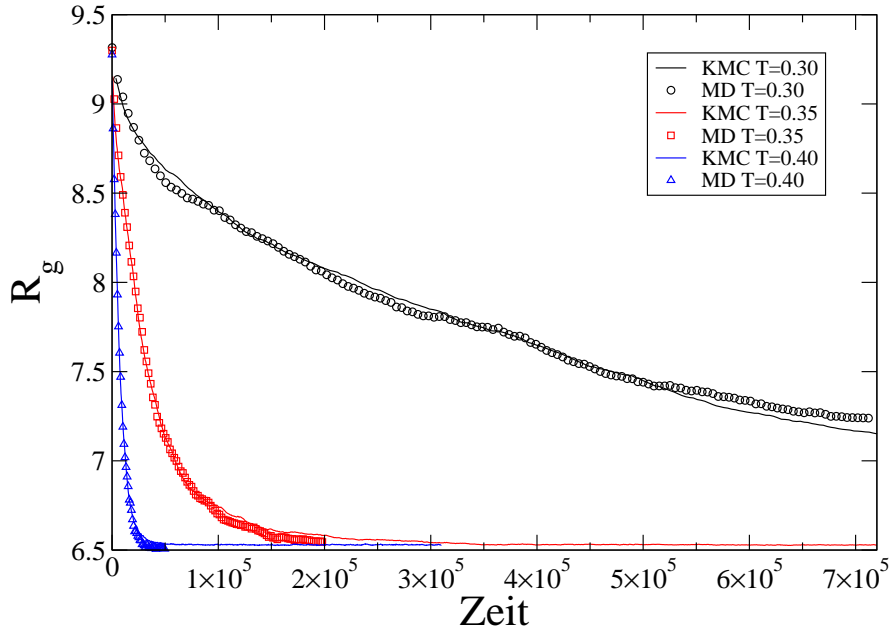


Abbildung 4.12: Vergleich der kalibrierten KMC-Messkurven mit den MD-Ergebnissen. Die Kalibrierung basiert auf Skalierung der Aktivierungsenergien für Diffusionspfade zur instabilen Bindungsplätzen. Die eingesetzte Parameter sind  $E = 1.0$  und  $S = 0.75$ . Die Linien stellen die Ergebnisse der KMC-Simulationen dar, und die Symbole repräsentieren die MD-Daten.

Diffusionspfade werden aber von der Skalierung der Aktivierungsenergie gar nicht betroffen, weil die Diffusion zu den Bindungsplätzen mit nur einem Nachbar verboten ist. Es gibt keinen physikalischen Grund dafür, alle möglichen instabilen Prozesse zu skalieren. Als Folge dieser Überlegungen wurde ein Versuch unternommen, die Auswahl der skalierten Aktivierungsenergien einzuschränken.

#### 4.4.3 Eingrenzung der skalierten Prozesse

Die Unterscheidung der Atome im Partikel kann man am einfachsten anhand der Koordinationszahl vornehmen. Die Zahl der nächsten Nachbarn charakterisiert die lokale Umgebung des diffundierenden Atoms *fast* eindeutig. Das ist kein Widerspruch zu der Tatsache, dass man bei  $n$  besetzten Nachbarplätzen insgesamt

$$N = \frac{12!}{(12 - n)! \cdot n!}$$

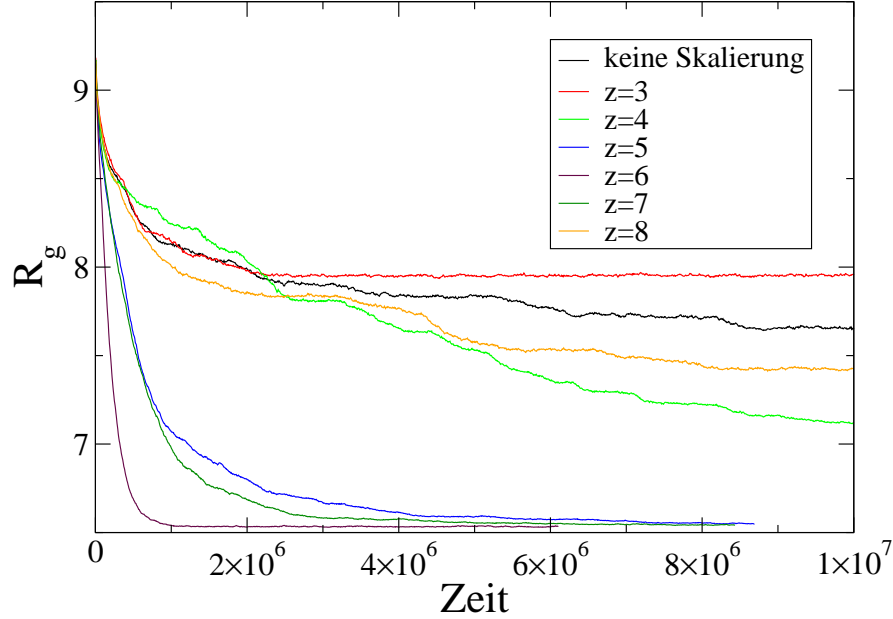


Abbildung 4.13: Verlauf des Gyrationradius bei der selektiven Skalierung der Aktivierungsenergie. Die einzelnen Graphen sind das Ergebnis der Mittelung über fünf unterschiedliche Simulationsläufe bei  $T = 0.40$  mit  $\Delta E = 1.0$  und  $S = 0.75$ .

mögliche räumliche Anordnungen der Atome realisieren kann. Sehr viele von diesen Anordnungen sind aus Symmetriegründen identisch, und sehr viele können in der Simulation gar nicht vorkommen. Wenn wir ein kompaktes Partikel betrachten, hat dieses eine konvexe Form. Das heißt, dass die lokale Nachbarschaft eines Oberflächenatoms mit Sicherheit auch kompakt ist und die Nachbaratome geometrisch nah beieinander liegen. Dies schränkt die Zahl der Konfigurationen zusätzlich ein.

Um die „wichtigen“ Energiebarrieren einzugrenzen wurden die Simulationen mit selektiver Skalierung der instabilen Aktivierungsenergien durchgeführt. In diesen Simulationen wurden die Energiebarrieren nur für Prozesse, die zu den instabilen Bindungsplätzen von einem Platz mit  $z$  nächsten Nachbarn führen, modifiziert. Diese Aktivierungsenergien sind mit dem Faktor  $S$  skaliert worden. Das Ergebnis ist in der Abbildung 4.13 dargestellt. Die Daten stammen aus den Simulationen bei  $T = 0.40$ , und als Skalierungsfaktor wurde der aus vorherigem Abschnitt ermittelte Wert  $S = 0.75$  benutzt. Jeder einzelne Graph ist eine Mittelung über fünf unterschiedliche Simulationsläufe. Die Abbildung zeigt die Ergebnisse für Koordinationszahlen  $z = 3, 4, \dots, 8$  und den Verlauf ohne jegliche Skalierung.

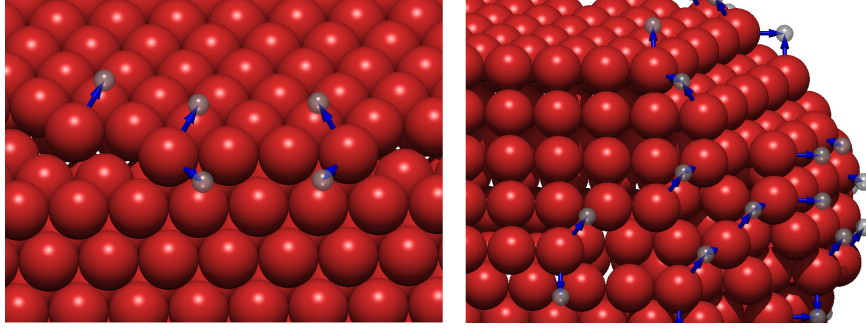


Abbildung 4.14: Visualisierung der Diffusionspfade, die von den Bindungsplätzen mit  $z = 6$  zu einem instabilen Bindungsplatz führen.

Die Abbildung 4.13 zeigt deutlich, dass es in der Tat Klassen von Diffusionspfaden gibt, die für das richtige Sinterverhalten entscheidend sind. Die Absenkung der Barrieren für die Diffusion von Atomen mit 4 oder 8 nächsten Nachbarn wirkt sich nur mäßig auf das Sinterverhalten aus. Modifikation der Aktivierungsenergien für Prozesse, die von  $z = 3$  zu einem instabilen Platz führen verschlechtern sogar die Relaxation, das Partikel friert in die Form mit  $R_g \approx 8$  ein. Die Bindungsplätze mit  $z = 5$  und  $z = 7$  haben einen viel stärkeren Einfluss, und  $z = 6$  scheint besonders wichtig zu sein. Da es sich bei der Abbildung 4.13 um die höchste simulierte Temperatur handelt, scheinen die Atome mit  $z = 6$  am besten dazu geeignet zu sein, die Dynamik zu verbessern. Ein quantitatives Argument für  $z = 6$  ist die mittlere Abweichung vom Verlauf der MD-Kurve bei dem Einsatz des optimalen Wertes von  $\nu_0$ . Sie hat den Wert von  $\langle \Delta R_g \rangle = 0.14$  bei  $z = 6$  und ist in etwa dreimal höher bei  $z = 5$  und  $z = 7$ .

Um sich die Diffusionspfade vorzustellen, die von einem Bindungsplatz mit  $z = 6$  Nachbarn zu  $z = 2$  führen, wurden diese während der Simulation in eine Datei gespeichert und anschließend visualisiert. Abbildung 4.14 zeigt diese Pfade in Form von Pfeilen, die von der ursprünglichen Atomposition zu dem instabilen Platz zeigen. Die kleinen grauen Kugeln zeigen die instabilen Zielplätze.

Die Prozesse, die das Ändern der Koordinationszahl von 6 zu 2 hervorrufen, bringen die Atome aus den Facettenecken auf die Facettenoberfläche. Das sieht man besonders deutlich in dem linken Teil der Abbildung 4.14. In diesem Bild sieht man die Grenze zwischen zwei (111) Facetten und drei Atome, die die Koordinationszahl  $z = 6$  haben. Durch das Hüpfen zu einer instabilen Position werden diese auf die Facette befördert. In dem rechten Teil des Bildes sieht man ein Ende des Zylinders mit sehr vielen Atomen mit  $z = 6$ .

Man kann zwei Gründe dafür nennen, warum die  $6 \rightarrow 2$  Prozesse für das „richtige“ Sinterverhalten angepasst werden müssen. Zum einen befinden sich die  $z = 6$  Atome an den Ecken der Facetten und sind wahrscheinlich besonders stark der Auswirkung von Phononen ausgesetzt. Man kann sich vorstellen, dass die Stärke der Fluktuationen an solchen Stellen besonders groß wird und dadurch die Hüpftrate solcher Atome steigt. Zweitens hat die Analyse der statischen Energiebarrieren gezeigt, dass unser Modell mit Artefakten behaftet ist, die durch das Verbot aller außer fcc-Bindungsplätzen entstehen. So ist es z.B. für ein Adatom nicht möglich, von einer (111) auf die andere (111) Facette direkt zu wechseln, weil es keine verfügbaren Gitterplätze mit zwei nächsten Nachbarn gibt. Das Problem kann an den Enden des Zylinders noch verschärft sein, weil dort die Oberflächenkrümmung sehr groß ist und es viele Stufen gibt. Dadurch, dass manche Diffusionspfade verboten sind, werden viele in MD stattfindende Diffusionsprozesse gar nicht vorkommen. Um diese Artefakte zu beheben, sollten andere, analog wirkende Prozesse künstlich verstärkt werden, um die Dynamik des Sinterns wiederzugeben.

Es gibt zwei Wege, die Rate eines Prozesses anzuheben: durch eine Erhöhung der Versuchsfrequenz oder durch Absenken der Aktivierungsenergie. Beide Methoden sind im Prinzip gleichberechtigt, aber es gibt mehr Argumente für das Anheben der Versuchsfrequenz. Das Hauptargument ist die Unabhängigkeit der Skalierung von der Temperatur.

Zur Erklärung betrachten wir ein einfaches System, in dem nur Prozesse  $A$  und  $B$  aktiv sind. Die entsprechenden exakten Werte der Versuchsfrequenzen seien  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ , und die Aktivierungsenergien seien  $E_A$  und  $E_B$ . Wir wollen dieses System durch unsere KMC-Simulation reproduzieren, und zwar durch nur eine Versuchsfrequenz  $\nu_0$  und einen Skalierungsparameter. Wenn die Zahl der Prozesse  $N_A$  und  $N_B$  ist, kann man die Gesamtrate aufschreiben:

$$R = N_A \nu_A e^{-\beta E_A} + N_B \nu_B e^{-\beta E_B}. \quad (4.17)$$

Für unsere hypothetische KMC-Gesamtrate können wir zwei Ausdrücke hinschreiben, einmal mit Skalierung der Aktivierungsenergie und einmal mit Skalierung der Versuchsfrequenz:

$$R_1 = N_A \nu_0^{(1)} e^{-\beta E_A} + N_B \nu_0^{(1)} e^{-\beta \cdot S \cdot E_B}, \quad R_2 = N_A \nu_0^{(2)} e^{-\beta E_A} + N_B \nu_0^{(2)} \cdot x \cdot e^{-\beta E_B}. \quad (4.18)$$

Dabei stellt  $S$  den Skalierungsfaktor für die Energiebarriere und  $x$  den Skalierungsfaktor der Versuchsfrequenz dar. Wir nehmen an, dass die Aktivierungsenergien in der KMC-Simulation richtig wiedergegeben werden und fordern, dass die Gesamtrate den exakten Wert wiedergibt. Dies ist wichtig, damit die zeitliche Entwicklung in beiden Systemen gleich verläuft.

$$R_{KMC} = R. \quad (4.19)$$

Nach dem Einsetzen der Gleichungen (4.18) in (4.17) kann man die Werte der Versuchsfrequenzen bestimmen:

$$\nu_0^{(1)} = \frac{N_A \nu_A e^{-\beta E_A} + N_B \nu_B e^{-\beta E_B}}{N_A e^{-\beta E_A} + N_B e^{-\beta \cdot S \cdot E_B}} = \nu_A \frac{N_A + N_B \frac{\nu_B}{\nu_A} e^{-\beta(E_B - E_A)}}{N_A + N_B e^{-\beta(S \cdot E_B - E_A)}} \quad (4.20)$$

$$\nu_0^{(2)} = \frac{N_A \nu_A e^{-\beta E_A} + N_B \nu_B e^{-\beta E_B}}{N_A e^{-\beta E_A} + N_B \cdot x \cdot e^{-\beta E_B}} = \nu_A \frac{N_A + N_B \frac{\nu_B}{\nu_A} e^{-\beta(E_B - E_A)}}{N_A + N_B \cdot x \cdot e^{-\beta(E_B - E_A)}}. \quad (4.21)$$

Es ist jetzt offensichtlich, dass es bei der Skalierung der Aktivierungsenergien unmöglich ist, die Versuchsfrequenz für alle Temperaturen durch einen Wert zu beschreiben. Der Ausdruck (4.20) hängt von der Temperatur ab. Allerdings ist es im Prinzip möglich, eine temperaturunabhängige Versuchsfrequenz zu bekommen. Durch die Wahl von  $x = \nu_B / \nu_A$  wird aus der Gleichung (4.21) eine Identität  $\nu_0^{(2)} = \nu_A$ .

Die oben aufgeführten Überlegungen beziehen sich auf ein stark vereinfachtes Bild davon, was in der Realität passiert. Es gibt nicht nur zwei Prozesse  $A$  und  $B$ , und auch die Aktivierungsenergien werden vielleicht nicht exakt bestimmt. Trotzdem können diese Überlegungen begründen, warum man besser die Versuchsfrequenz und nicht die Aktivierungsenergie skalieren soll.

#### 4.4.4 Kalibrierung mittels der Versuchsfrequenz

Die Kalibrierung erfolgt nun durch das gezielte Verstärken der Versuchsfrequenzen für die instabilen Diffusionsprozesse. Die Hüpferten, die den Diffusionspfaden von einem Bindungsplatz mit sechs nächsten Nachbarn zu einer instabilen Bindungsposition entsprechen, werden durch den Faktor  $\nu_0^{\text{inst}}$  künstlich vergrößert<sup>1</sup>. Dieser Abschnitt widmet sich der Suche nach optimalen Werten von  $\nu_0^{\text{inst}}$  und  $\Delta E$ , welche den Verlauf des Sinterns in der KMC-Simulation bestmöglich an die MD-Kurven anpassen. Die „normale“ Versuchsfrequenz  $\nu_0$  hat in den Simulationen den Wert 1 und wird später durch die Skalierung der Zeitachse optimiert.

Die Prozedur der Kalibrierung erfolgt wiederum durch das Abtasten des Parameterraumes  $(\nu_0^{\text{inst}}, \Delta E)$  und Berechnung der mittleren quadratischen Abweichung  $\langle \Delta R_g \rangle$ . Der untersuchte Wertebereich von  $\nu_0^{\text{inst}}$  wurde empirisch auf die Region  $\nu_0^{\text{inst}} \in [10, 26]$  beschränkt. Bei kleineren Werten bleiben die Partikel in einer stark facettierten zylindrischen Form gefangen, und höhere Werte führen zu einer zu schnellen Relaxation. Die Variation des Parameters

---

<sup>1</sup>Dadurch wird detailed balance verletzt. Trotzdem wird ein stationärer Zustand erreicht, der vom Gleichgewichtszustand anhand von  $R_g$  nicht zu unterscheiden ist (siehe Abbildung 4.16).

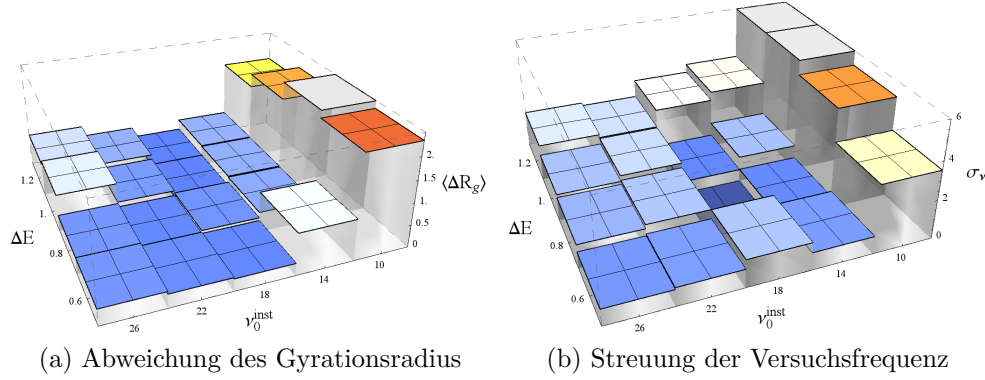


Abbildung 4.15: Mittlere Abweichungen des Gyrationradius (a) und Streuung der Versuchsfrequenz (b) in Abhängigkeit von den Modellparametern  $\nu_0^{\text{inst}}$  und  $\Delta E$ .

$\nu_0^{\text{inst}}$  wurde in Schritten von  $\Delta\nu = 4$  durchgeführt, wobei der Energieparameter  $\Delta E$  im Bereich  $[0.60, 1.20]$  in 0.20-Schritten variiert wurde.

Es ist schwierig, ein Parameterpaar auszuwählen, das das Verhalten der KMC-Simulation bestmöglich an die MD-Kurve anpasst. Die Analyse der einzelnen Parameterpaare  $(\nu_0^{\text{inst}}, \Delta E)$  wurde wiederum durch die Suche nach der optimalen Versuchsfrequenz  $\nu_{\text{opt}}$ , die die Abweichung vom MD-Verlauf minimiert, ausgeführt. Dazu wurden die Abweichungen  $\langle \Delta R_g \rangle$  und die optimalen Versuchsfrequenzen  $\nu_0$  in einer Tabelle gespeichert und anschließend über die drei untersuchte Temperaturen gemittelt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.15 zusammengefasst.

Die Abbildung 4.15a zeigt die gemittelte Abweichung des Gyrationradius als Funktion von  $\nu_0^{\text{inst}}$  und  $\Delta E$ . Damit man die Messpunkte besser visualisieren kann, werden diese als Rechtecke dargestellt, deren Höhe dem Wert der Abweichung entspricht. Zusätzlich sind in die Rechtecke Kreuze eingezeichnet, deren Mitte der Position  $(\nu_0^{\text{inst}}, \Delta E)$  entspricht. Die farbliche Kodierung erleichtert die Einordnung der Höhe: Die dunkelblaue Farbe entspricht kleineren Werten und mit steigender Abweichung tendiert es zu Rot. Mittlere Abweichungen haben neutrale, helle Farbe. Einige Extremwerte sind bei  $\Delta R_g = 2.5$  abgeschnitten, damit man die kleine Abweichungen besser unterscheiden kann. Diese werden dann als graue Rechtecke dargestellt und enthalten keine Kreuze.

Anhand der Abbildung 4.15a ist es nun einfach zu erkennen, dass für Werte von  $\nu_0^{\text{inst}} \leq 14$  nur eine unzureichende Übereinstimmung von KMC und MD entsteht. Die Abweichungen erreichen Werte von 1 und mehr, was eine Kalibrierung unmöglich macht. Setzt man Werte  $\nu_0^{\text{inst}} \geq 22$  ein, wächst die



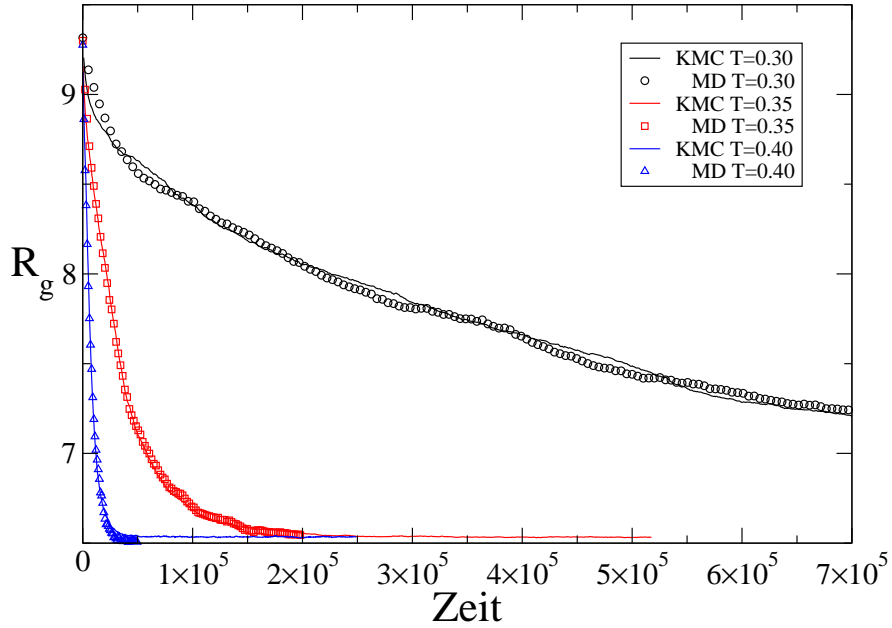


Abbildung 4.16: Verlauf der Gyrationradien der kalibrierten KMC-Simulationen mit den MD-Messdaten für  $R = 5$ . Die KMC-Parameter sind  $\Delta E = 1.0$ ,  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$ . Die Zeitachse der KMC-Kurven ist mit den optimierten Versuchsfrequenzen skaliert worden.

Abweichung wieder an, und für  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$  ist sie minimal. Bei der Variation von  $\Delta E$  für  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$  scheinen die Werte  $\Delta E = 1.0$  und  $\Delta E = 1.2$  die beste Übereinstimmung zu erzielen, wobei die mittlere Abweichung nur  $\langle \Delta R_g \rangle \approx 0.25$  beträgt.

Die Wahl zwischen den Werten  $\Delta E = 1.0$  und  $\Delta E = 1.2$  wird durch die Analyse der Abbildung 4.15b erleichtert. In dieser Abbildung ist die Standardabweichung der optimalen Versuchsfrequenz  $\sigma_\nu$  wiederum als Funktion der Modellparameter  $\Delta E$  und  $\nu_0^{\text{inst}}$  aufgetragen. Die Auftragung erfolgt nach demselben Prinzip wie in der Abbildung 4.15a. In dieser Abbildung ist der Wert für  $\Delta E = 1.0$  deutlich zu bevorzugen, weil er eine viermal kleinere Streuung verursacht. Die optimalen Versuchsfrequenzen für  $\Delta E = 1.0$  und  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$  betragen:

$$\nu_0(T = 0.30) = 24.4 \quad \nu_0(T = 0.35) = 26.3 \quad \nu_0(T = 0.40) = 24.4$$

Als Endergebnis der Kalibrierung präsentiert die Abbildung 4.16 den Verlauf des Gyrationradius während der Relaxation für drei unterschiedliche Temperaturen. Mit dem gewählten Satz der Parameter ist es möglich, den Verlauf der Molekulardynamik durch unsere KMC-Simulation mit ausrei-

chender Genauigkeit wiederzugeben. Im Mittel weicht unsere KMC-Kurve nur um 0.25 ab, und zwar für alle Temperaturen. Die KMC-Kurven verlaufen qualitativ sehr ähnlich zu den in der Abbildung 4.12 gezeigten Ergebnissen mit der Skalierung der Aktivierungsenergie. Die sich andeutende Abweichung im Langzeitverhalten für  $T = 0.30$  fällt hingegen besser aus.

#### 4.4.5 Überprüfung der kalibrierten Parameter

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts haben gezeigt, dass man unser Model durch geeignete Wahl der Simulationsparameter und selektive Verstärkung der Hüpfaten kalibrieren kann. Zur weiteren Bestätigung dieser Tatsache wurden weitere Simulationen an einem anderen System durchgeführt. Dabei handelt es sich wiederum um ein zylindrisches Partikel mit der Länge  $L = 30$  und einem kleineren Radius  $R = 4$ . Die Wahl eines kleineren Partikels wurde dabei durch die benötigte Rechenzeit bedingt.

Die MD-Simulationen der zylindrischen Partikelkonfiguration aus  $N = 1728$  Atomen wurden wieder bei Temperaturen  $T = 0.30$ ,  $T = 0.35$  und  $T = 0.40$  durchgeführt. Als Eichkurve für die KMC-Simulationen dient wiederum der Gyrationradius des sinternden Partikels als Funktion der Zeit. Aus Zeitgründen sind für die Temperatur  $T = 0.30$  nur zwei unterschiedliche Simulationsläufe zur Mittelung der Messdaten durchgeführt worden. Der Verlauf von  $R_g$  bei  $T = 0.35$  und  $T = 0.40$  ist glatt und enthält keine Stufen. Aus diesem Grund ist bei diesen Temperaturen nur je eine MD-Simulation zur Kalibrierung benutzt worden.

Die Überprüfung der Kalibrierung erfolgt durch den Einsatz der Parameter  $\Delta E = 1.0$ ,  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$  in der KMC-Simulation. Für jede untersuchte Temperatur wurden fünf unterschiedliche Simulationsläufe durchgeführt und gemittelt. Die resultierende Kurve  $R_g^{\text{KMC}}(t)$  wird dann, wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, durch die Variation der Versuchsfrequenz an den MD-Verlauf  $R_g^{\text{MD}}(t)$  angepasst.

Das Ergebnis der Kalibrierung sieht man in der Abbildung 4.17. Dort sind die MD-Gyrationsradien zusammen mit den kalibrierten KMC-Daten abgebildet. Die MD-Daten sind durch die entsprechende Faktoren (siehe (4.13)), die die thermische Expansion des Gitters korrigieren, skaliert worden. Die Werte der optimalen Versuchsfrequenzen sind:

$$\nu_0(T = 0.30) = 34.25 \quad \nu_0(T = 0.35) = 41.84 \quad \nu_0(T = 0.40) = 43.29.$$

Die Messdaten zeigen eine hervorragende Übereinstimmung im gesamten Zeitfenster für alle untersuchten Temperaturen. Quantitativ lässt sich die Übereinstimmung durch die mittlere Abweichung charakterisieren, die 0.37 beträgt.

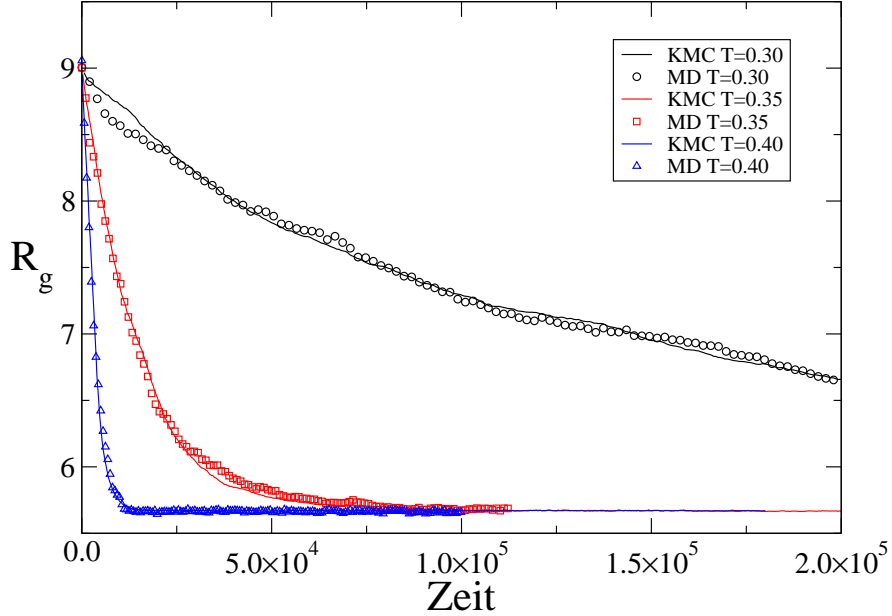


Abbildung 4.17: Vergleich des Gyrationradius in MD- und optimierten KMC-Simulationen für ein zylindrisches System mit  $R = 4$ . Die Zeitachsen der KMC-Daten sind mit den entsprechenden Faktoren  $1/\nu_0$  skaliert.

#### 4.4.6 Fazit

Die durchgeführte Analyse unseres Modells hat gezeigt, dass eine Kalibrierung der KMC-Simulation mit Hilfe eines MD-Experiments möglich ist. Allerdings müssen einige Änderungen am Modell vorgenommen werden, damit die Dynamik eine vernünftige Übereinstimmung mit dem MD-Simulation zeigt. Dabei müssen die Hüpfraten für eine spezielle Klasse von Prozessen künstlich verstärkt werden.

Die Verstärkung der Raten kann auf zwei Wegen erfolgen: Durch das Absenken der Aktivierungsenergien oder durch die Erhöhung der Versuchsfrequenz für diese Prozesse. Unserer Meinung nach stellt die zweite Variante eine bessere Alternative dar, da der resultierende Eingriff physikalisch begründet werden kann (siehe 4.4.3).

Man kann zwei Gründe nennen, warum die Raten für die Hüpfprozesse, die zur Änderung der Koordinationszahl von 6 zu 2 führen, verstärkt werden müssen. Als erstes kann es so sein, dass die tatsächliche Versuchsfrequenz für diese Prozesse viel größer ist als die durchschnittliche. Die Untersuchung der Tracerdiffusion im Abschnitt 3.2 hat gezeigt, dass die Diffusion auf unterschiedlichen Oberflächen durch verschiedene Versuchsfrequenzen charakterisiert ist.

Wie die Abbildung 4.14 zeigt, befinden sich die Atome mit sechs nächsten Nachbarn in den Ecken der (111) bzw. (100) Facetten. Unter Umständen werden diese Atome verstärkt die Auswirkungen von Gitterschwingungen erfahren und dadurch eine viel höhere Versuchsfrequenz haben. Eine abschließende Antwort auf diese Frage erfordert die exakte Berechnung mit Hilfe der Transition State Theorie (TST) [18]. Als zweiten Grund für die Wichtigkeit dieser Prozesse kann man die Einschränkungen unseres Modells nennen. Die Auswertung der exakten Energiebarrieren hat gezeigt, dass manche Diffusionspfade in der KMC-Simulation nicht realisierbar sind, weil sie über verbotene hcp-Bindungsplätze führen. Eventuell führt die Verstärkung der  $6 \rightarrow 2$  Prozesse dazu, dass dieses Artefakt des Modells abgeschwächt wird und die Dynamik des Sinterns im Endeffekt richtig wiedergegeben wird.

Das Ergebnis der Kalibrierung ist der Parametersatz  $\Delta E = 1.0$  und  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$ . Unter Verwendung dieser Parameter wird der Verlauf des Gyrationradius der MD-Simulation in sehr guter Näherung durch unsere schnelle KMC-Simulation wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist dabei sowohl im Anfangs- als auch im Endstadium der Relaxation sehr gut. Der optimale Wert der Versuchsfrequenz für die Konfiguration mit  $L = 30$  und  $R = 5$  liegt im Bereich von  $\nu_0 \approx 25$  und hat relativ kleine Schwankungen. Mit demselben Satz der Modellparameter lässt sich auch ein kleineres System mit  $L = 30$  und  $R = 4$  sehr gut beschreiben, allerdings ist der optimale Wert der Versuchsfrequenz etwas größer und liegt im Bereich von  $\nu_0 \approx 40$ . Außerdem scheint die Versuchsfrequenz in diesem Fall mit der Temperatur zu variieren, was ein Problem bei der Kalibrierung darstellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Versuchsfrequenz ist ein Preis, den man für die Einfachheit des Modells bezahlen muss. Zwar hat die Analyse gezeigt, dass das Verhalten der KMC-Dynamik qualitativ dem MD-Verlauf entspricht, jedoch hängt die Zeitskala der Simulation von der Konfiguration und der Temperatur ab. Es wäre naiv zu glauben, dass die Komplexität der Oberflächendiffusion, die im Kapitel 3.1 angedeutet wurde, sich durch nur zwei Modellparameter perfekt für alle Temperaturen und Konfigurationen beschreiben ließe. Da wir immer Fehler bei der Berechnung der Aktivierungsenergie mit Hilfe unseres Energiemodells machen, werden die Raten für die meisten Prozesse zwangsläufig unter- bzw. überschätzt. Mit der Variation der Temperatur ändert sich die Gesamtrate auf eine nichttriviale Weise und muss dann anschließend durch das Ändern der Versuchsfrequenz korrigiert werden. Die Tatsache, dass wir trotzdem das richtige Sinterverhalten erhalten, kann man als einen großen Erfolg der Kalibrierung bezeichnen.

# Kapitel 5

## Untersuchung der Simulationsleistung

### 5.1 Motivation

Die Kalibrierung unseres KMC-Modells hat gezeigt, dass wir in der Lage sind, die Sinterdynamik richtig zu beschreiben. Man kann sich fragen, warum man die KMC-Simulation benutzen soll, wenn die MD-Simulation ohne zusätzliche Annahmen das Sintern wiedergibt. Dieses Kapitel befasst sich mit der Untersuchung der Leistung von KMC-Simulation und soll verdeutlichen, welche Vorteile das Benutzen unseres Modells mit sich bringt.

Es ist wichtig zu verstehen, wie sich die Simulationszeit und die benötigte Rechenzeit verändern, wenn man Parameter wie z.B. die Systemgröße oder die Temperatur ändert. Das Verständnis der Skalierungseigenschaften erlaubt es, die benötigte Rechenzeit einzuschätzen.

### 5.2 Bewertung der einzelnen Routinen

#### 5.2.1 Einführung

In diesem Abschnitt wird die Analyse der Geschwindigkeiten der am häufigsten benutzten Funktionen durchgeführt. Dazu werden die Laufzeiten dieser Funktionen in einem kleinen, speziell dafür geschriebenen Programm isoliert gemessen. Alle Simulationsläufe wurden auf einem Intel Core<sup>TM</sup>2 Duo E8500 Rechner mit Taktfrequenz 3.16 Ghz und 4 Gb Speicher unter Debian Linux mit Kernel 2.6.28 ausgeführt. Während der Tests war das System durch keinen anderen Prozess belastet, so dass die ganze Rechenkapazität alleine von dem Programm genutzt wurde.

Bei der Messung der Aufrufzeiten ist man auf eine genaue Zeitbestimmung angewiesen. Die Zeitauflösung der Standardfunktion `clock_gettime()` erwies sich als ausreichend für die Messungen.

### 5.2.2 Analyse der Ratenliste

Die meiste Zeit in einer KMC-Simulation wird bei der Berechnung der Raten für die einzelnen Diffusionsprozesse und bei der Aktualisierung der Ratenliste verbracht. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Funktionen, die an einer Ratenliste ausgeführt werden, analysiert.

Die drei wichtigsten Operationen, die an einer Ratenliste durchgeführt werden sind:

- Hinzufügen einer neuen Rate  $\nu$  für einen Diffusionsprozess.
- Ändern der Rate eines Prozesses.
- Auswahl eines Diffusionsprozesses mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu seiner Rate.

Wie bereits im Kapitel 2 beschrieben wurde, kann man entweder eine lineare Suchliste oder einen binären Baum als Hilfsstruktur zur effizienten Suche einer Rate benutzen. In dieser Arbeit wurde durchgehend ein vollständiger binärer Baum genutzt, weil man damit alle drei Operationen besonders effizient ausführen kann.

Die Struktur des Baumes ist so gestaltet, dass die Raten in den Blättern gespeichert werden. Da der Baum vollständig ist, sind die Abstände von jedem Blatt bis zur Wurzel gleich. In einem Baum der Tiefe  $n$  stehen  $2^n$  Blätter zur Verfügung. Den Wert  $2^n$  werde ich als Breite bezeichnen, weil nur die Blätter zum Speichern der Raten gebraucht werden können. Die Zahl der eingesetzten Raten im Baum wird im Folgenden als  $N$  bezeichnet.

Am Anfang der Simulation werden alle Blätter mit dem Wert 0 initialisiert, und der Baum enthält keine Raten. Bei dem Hinzufügen einer neuen Rate  $\nu$  in einen Baum mit  $N$  bereits eingesetzten Raten wird der Wert des Blattes  $N + 1$  auf  $\nu$  gesetzt, und die Werte aller Elternknoten dieses Blattes werden neu berechnet. Der Weg von der Wurzel bis zum Blatt in einem Baum der Breite  $2^n$  enthält  $n$  Schritte, was die besondere Effizienz des Algorithmus erklärt. Der binäre Baum ist so gestaltet, dass die Knoten stets die Summe aller Werte der untergeordneten Knoten speichern. Dadurch enthält der Wurzelknoten stets die Summe aller eingesetzten Raten. Die Blätter haben keine untergeordneten Knoten und enthalten deswegen nur die Werte der Einzelraten.

Beim Löschen einer bereits existierenden Rate an der Stelle  $k < N$  wird der Wert des Blattes  $N$  in diese Position geschrieben. und das Blatt  $N$  bekommt den Wert 0. Damit wird die gelöschte Rate durch eine andere überschrieben.

Die Auswahl eines Prozesses mit der Wahrscheinlichkeit proportional zu dessen Rate wurde bereits im Kapitel 2 beschrieben. Sie erfolgt durch die Ziehung einer in  $(0, \sum_{i=1}^N \nu_i)$  gleichverteilten Zufallszahl  $z$  und der Suche nach dem Index  $j$ , für den gilt:

$$\sum_{i=1}^j \nu_i \leq z < \sum_{i=1}^{j+1} \nu_i. \quad (5.1)$$

Je größer die Rate  $\nu_k$  ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Index  $k$  ausgewählt wird.

### 5.2.3 Messungen

Die Messungen der benötigten Rechenzeit für die Grundoperationen einer Ratenliste wurden mit Hilfe eines separaten Programms durchgeführt. Dazu wurden für die Ratenliste spezielle Funktionen geschrieben, die die einzelnen Routinen isoliert testen. Die Messungen werden an einer Ratenliste mit bestimmter Maximalgröße durchgeführt, um die Skalierungseigenschaften zu verstehen. Aus Gründen, die später erklärt werden, wurden die einzelnen Routinen mit zwei Zugriffsvarianten getestet. In der ersten Variante werden die Speicherzugriffe möglichst sequentiell gestaltet, während die zweite Methode zufällige Zugriffe untersucht.

Die Testfunktionen sind folgendermaßen aufgebaut:

- **add()** – Hinzufügen einer neuen Rate zu der Liste. Pro Aufruf wird eine Zufallszahl erzeugt und an das Ende der Ratenliste angehängt. Wenn die Zahl der eingesetzten Raten die maximale Größe erreicht, wird die Ratenliste entleert. Die Testmethode ist gleich für serielle und zufällige Zugriffsvarianten.
- **update()** – Ändern einer Rate an einer bestimmten Position und Aktualisierung des Baumes. Vor der Messung wird die Ratenliste vollständig mit zufälligen Raten gefüllt. Bei serieller Methode wird die Position der zu ändernden Rate sequentiell ausgewählt, und bei dem zufälligen Zugriff wird der Index durch eine Zufallszahl bestimmt. Der neue Wert der ausgesuchten Rate wird in beiden Fällen durch das Ziehen einer Zufallszahl bestimmt.

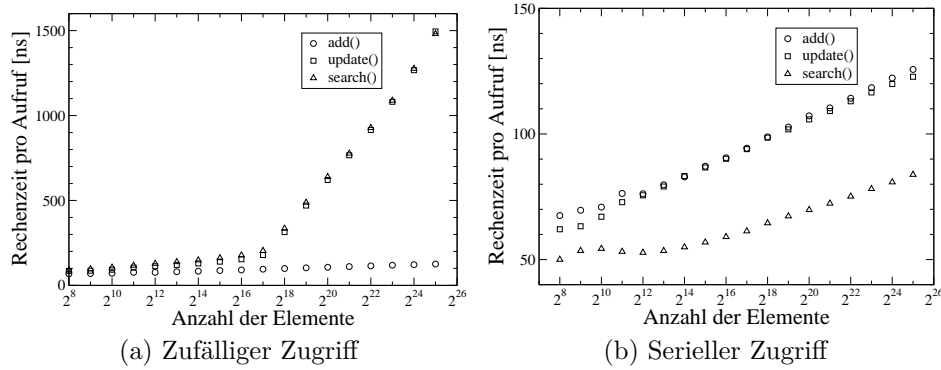


Abbildung 5.1: Skalierung der benötigten Rechenzeit pro Operation mit der Zahl der Raten in der Ratenliste. Die  $x$ -Achse ist logarithmisch skaliert.

- **search()** – Suche nach einer zufälligen Rate nach dem Kriterium (5.1). Man fängt mit einer vollständig gefüllten Ratenliste an. Bei dem Test mit dem seriellen Zugriff wird der Wert  $z$  aus der Gleichung (5.1) tatsächlich nicht zufällig, sondern deterministisch ausgewählt. Dieser Wert wird nach jedem Aufruf der **search()** Funktion um einen kleinen Beitrag vergrößert. In der Version mit zufälligem Zugriff wird eine Zufallszahl  $z \in (0, \sum_i \nu_i)$  gezogen.

Jede einzelne Operation wird  $2^{24}$ -mal wiederholt aufgerufen und die benötigte Rechenzeit gemessen. Anschließend wird die mittlere Zeit pro Aufruf ausgegeben. Das Ergebnis der Messungen ist in der Abbildung 5.1 graphisch dargestellt.

Die Zahl der Operationen, die zum Ausführen einer der Funktionen **add()**, **search()** oder **update()** benötigt werden, sind proportional zu der Zahl der Knoten (Höhe) zwischen der Wurzel des binären Baumes und den Blättern. Die Zahl der verfügbaren Blätter in einem Baum der Höhe  $n$  ist gleich  $2^n$ , und deswegen hängt die Rechenzeit logarithmisch von der Zahl der Raten in der Liste ab. In der halblogarithmischen Auftragung wird diese Abhängigkeit als eine gerade Linie dargestellt, was man in der Abbildung 5.1 gut sehen kann.

Ein interessantes Ergebnis ist das Abknicken für die **update()** und für die **search()** Funktionen, welches in der Abbildung 5.1a im Bereich  $N \approx 2^{17}$  auftritt. Der Grund für so eine starke Änderung der Steigung ist die Cachegröße des Rechners. Ein Cache ist ein besonderer Typ von Speicher, der direkt mit dem Prozessor verbunden ist. Befinden sich die Daten, auf die zugegriffen wird, im Prozessorcach, sind die Zugriffszeiten minimal. Der Zugriff auf die Daten aus dem Hauptspeicher ist dagegen viel langsamer.



Die Cachegröße auf dem zum Testen benutzten Rechner betrug 6144 KB, und die Größe eines Knotens im Binärbaum ist 20 Bytes. Davon werden 8 Bytes zum das Speichern des numerischen Wertes und 12 Bytes für die Zeiger auf die beiden Kinderknoten und den Elternknoten benötigt. Ein Baum mit  $2^{17}$  Blättern besteht aus insgesamt  $2^{18} - 1$  Knoten, was einen Speicher von  $20 \cdot (2^{18} - 1) \approx 5120$  KB benötigt. Damit kann die gesamte Datenstruktur in den schnellen Prozessorcaché geladen werden, wodurch die Operationen besonders schnell ausgeführt werden. Der Binärbaum mit  $2^{18}$  Blättern hat dagegen die Größe von mehr als 10 MB und passt nicht vollständig in den Cache. Bei den zufälligen Zugriffen müssen Teile des Baumes zwischen dem Haupt- und Cachespeicher kopiert werden, was zu einer deutlichen Verlangsamung führt. Um diese Argumentation zu begründen wurde das Testen der `update()` und `search()` Funktionen mit einem seriellen Zugriff auf die Listenelemente ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.1b dargestellt.

Der serielle Zugriff auf die Elemente der Ratenliste erlaubt es dem Prozessor, die Zugriffsmuster zu optimieren und die benötigten Speicherbereiche in den schnellen Cache zu laden. Dadurch wächst die benötigte Rechenzeit mit gleicher Steigung im gesamten untersuchten Bereich. Die Ausführungszeit der `search()` Funktion ist stets kleiner als die der beiden anderen, weil bei jedem Absteigen in dem Baum nur eine Vergleichsoperation benötigt wird, wohingegen bei den `add()` und `update()` Funktionen noch eine Addition notwendig ist.

Ein Binärbaum ist eine sehr effiziente Datenstruktur zum Verwalten der Ratenliste. Die Rechenzeit, die die einzelnen Operationen verbrauchen, skaliert wie  $O(\log_2(N))$ , und deswegen ist der Binärbaum in der Simulation der Liste mit partiellen Summen vorzuziehen. Ab einer bestimmten Größe der Liste ändert sich der Vorfaktor in dem Skalierungsgesetz, weil die Daten aus dem vergleichsweise langsamen Hauptspeicher geladen werden müssen. Dieser Effekt tritt nur bei zufälligen Zugriffen auf die Datenstruktur auf, welche in der Simulation tatsächlich zu erwarten sind.

## 5.3 Die KMC-Simulation

### 5.3.1 Die Messmethode

Nachdem die Abhängigkeit der benötigten Rechenzeit von der Systemgröße für die Operationen an der Ratenliste bestimmt wurde, kann man die Messungen an einem KMC-Simulationsprogramm durchführen. Die Messungen werden mit Hilfe eines regulären KMC-Simulationsprogramms unter Verwen-

dung des Lennard-Jones-Potentials durchgeführt. Zur Auswertung wird die benötigte Rechenzeit in Sekunden sowie das mittlere Zeitinkrement in reduzierten Einheiten gemessen.

### 5.3.2 Skalierung der Rechenzeit mit der Systemgröße

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung der Geschwindigkeitsskalierung mit der Systemgröße präsentiert. Die Messungen erfolgen an einem System bestehend aus zwei sphärischen Partikeln im Kontakt, die einen vorgegebenen Radius haben. Als Messgröße dient die gemittelte Rechenzeit in Sekunden, die zum Ausführen eines Simulationsschrittes benötigt wird. Die Mittelung wird dabei über einen Lauf mit  $10^6$  Simulationsschritten durchgeführt. Die Systemgröße wird durch die Angabe der ursprünglichen Partikelgröße  $R$  und der Zahl der Partikelatome  $N$  kontrolliert. Der Partikelradius wurde im Bereich von  $R = 6$  bis  $R = 30$  variiert. Alle Simulationen sind bei  $T = 0.30$  mit dem Parametersatz  $\Delta E = 1.0$ ,  $\nu_0^{\text{inst}} = 18$  durchgeführt worden.

Damit man den Vorteil eines Binärbaums noch besser sehen kann, werden zusätzlich die Ergebnisse einer Simulation mit der partiellen Summen zum Verwalten der Ratenliste präsentiert.

Abbildung 5.2 fasst die Ergebnisse der Messungen zusammen. Der Plot zeigt die Skalierung der Rechenzeit in den Simulationen mit einem Binärbaum und einer Liste der partiellen Summen. Die Rechenzeit in der Simulation mit den partiellen Summen lässt sich durch ein Potenzgesetz beschreiben. Die Regression im Bereich  $N > 10^4$  liefert folgenden Zusammenhang:

$$t(N) \propto N^\alpha, \quad \alpha = 0.66 \pm 0.01. \quad (5.2)$$

Der Exponent lässt sich durch die Annahme kompakter Partikel leicht erklären: Die Zahl der Raten steigt linear mit der Zahl der Oberflächenatome. Im System mit charakteristischer Länge  $R$  ist diese Zahl proportional zu der Oberfläche:

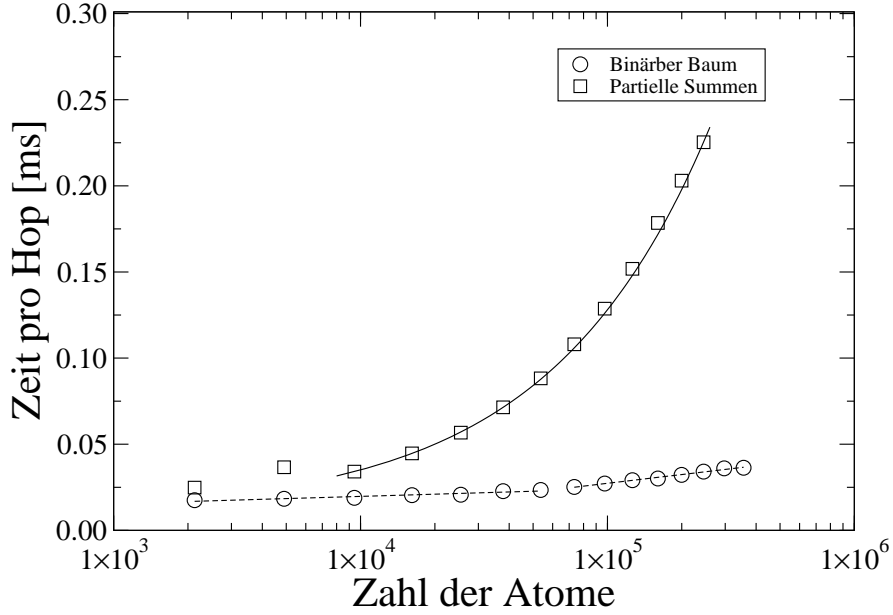
$$N_{\text{surf}} \propto R^2.$$

Die charakteristische Länge in unserem System ist der Partikelradius und der lässt sich durch das Volumen des Partikels ausdrücken:

$$V \propto N \quad \rightarrow \quad R \propto N^{\frac{1}{3}}.$$

Kombiniert man die beiden letzten Ausdrücke, bekommt man

$$N_{\text{surf}} \propto N^{2/3}. \quad (5.3)$$



Abbildungung 5.2: Abhängigkeit der Rechenzeit pro Simulationsschritt von der Systemgröße. Die Rechenzeit wird in Millisekunden angegeben, die Auftragung ist halblogarithmisch. Die durchgezogene Linie ist ein Potenzgesetz mit dem Exponenten  $\alpha = 0.66 \pm 0.01$ . Die gestrichelte Linien zeigen zwei unterschiedliche logarithmische Fits.

Der Verlauf der Kurve in der Abbildung 5.2 zeigt also, dass die Rechenzeit proportional zu der Zahl der Oberflächenatome ist, und dass die meiste Rechenzeit in der Verwaltung der Ratenliste verbracht wird.

Die Rechenzeit pro Simulationsschritt in der Simulation mit einem Binärbaum lässt sich dagegen nicht als ein Potenzgesetz ausdrücken. Sie zeigt ein logarithmisches Verhalten mit einem Knick bei einer Systemgröße von  $N \approx 2^{16}$  Atomen. Er lässt sich mit der begrenzten Cachegröße des Rechners erklären, wie in Abschnitt 5.2.3 diskutiert.

Um das Verhalten der Rechenzeit in der Simulation mit einem Binärbaum besser zu verstehen, wurde das sogenannte Profiling durchgeführt. Damit kann man die Rechenzeit, die in einzelnen Funktionen des Programms verbracht wird, bestimmen. Die Analyse zeigte, dass in der Version mit dem Binärbaum etwa 40% der Rechenzeit für das Verwalten der Ratenliste benötigt wird.

Unsere KMC-Simulation erlaubt es, sehr große Systeme mit hunderttausenden von Atomen auf einem einzelnen Rechner zu modellieren. Bei der Systemgröße von  $N = 245190$  Atomen werden etwa 29340 Diffusionsprozesse

pro Sekunde ausgeführt, was um mehrere Größenordnungen schneller ist als die Leistung der MD-Simulation. Dabei muss man auch beachten, dass die Zahl der ausgeführten Hüpfprozesse pro Sekunde Rechenzeit unabhängig von der Temperatur ist.

Die Benutzung eines Binärbaums zum Verwalten der Ratenliste bringt einen deutlichen Geschwindigkeitszuwachs gegenüber der einfachen partiellen Summen für sehr große Systeme. Die Skalierung der benötigten Rechenzeit ist

$$t \propto \log_2(N).$$

Durch die Vergrößerung des Systems von  $N = 2128$  auf  $N = 199656$  Atome wird die Simulation nur um den Faktor 1.84 langsamer. Die Maximalgröße des darstellbaren Systems wird alleine durch den Speicherbedarf der Simulation bestimmt, und dieser skaliert mit der dritten Potenz der charakteristischen Länge  $R$ , weil die leeren Gitterplätze erzeugt werden müssen.

### 5.3.3 Temperaturabhängigkeit des Zeitinkrements

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die simulierte Zeit  $t_{\text{sim}}$  in der KMC-Simulation mit der Temperatur  $T$  skaliert. Die physikalische Simulationszeit sollte man nicht mit der Rechenzeit aus dem vorherigen Unterabschnitt verwechseln.

Die Untersuchungen werden an Systemen bestehend aus einem Zylinder und aus zwei sphärischen Partikeln durchgeführt. Als Messgröße wird das mittlere Zeitinkrement pro Hüpfprozess  $\langle dt \rangle$  benutzt. Pro Konfigurationstyp werden drei unterschiedliche Systemgrößen gemessen, um deren Einfluss auf die Skalierungseigenschaften zu beobachten. Für Systeme mit zwei runden Partikeln werden die Radien  $R = 8$ ,  $R = 16$  und  $R = 24$  benutzt. Die Zylinderkonfigurationen werden durch die Länge  $L = 30$  und die Radien  $R = 4$ ,  $R = 8$  und  $R = 16$  repräsentiert.

Die Messung des mittleren Zeitinkrements erfolgt durch die Simulation von  $n = 5 \cdot 10^6$  Hüpfprozessen bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei wird  $T$  im Bereich  $[0.10, 0.35]$  in 0.025 Schritten variiert. Das mittlere Zeitinkrement bestimmt man dann, indem man die gesamte Simulationszeit  $t$  durch die Zahl der ausgeführten Hüpfprozesse teilt. Als Parameter für die Aktivierungsenergie der KMC-Simulation wird der mittels MD kalibrierte Wert von  $\Delta E = 1.0$  benutzt. Da wir uns nur für die Skalierungseigenschaften interessieren, wird die Versuchsfrequenz  $\nu_0 = 1$  benutzt.

Die Betrachtung einzelner Simulationsdaten zeigte, dass die Simulationszeit erst nach einer Übergangsphase näherungsweise linear mit der Zahl der Schritte ansteigt. Während dieser Transiente wird die ursprünglich geome-

### 5.3 Die KMC-Simulation

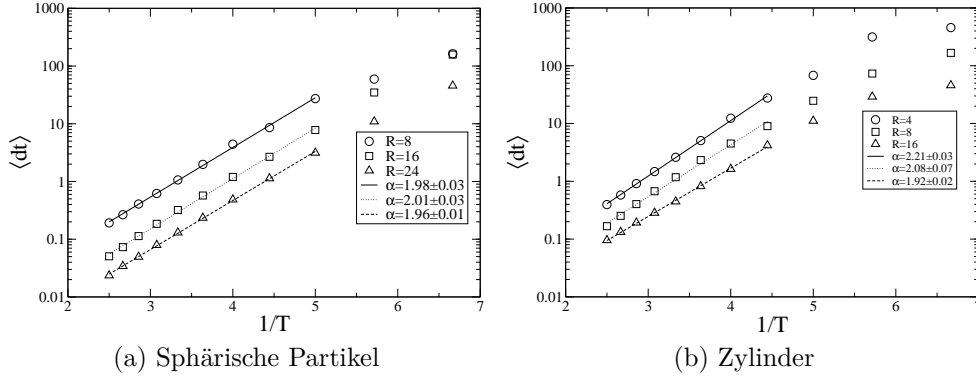


Abbildung 5.3: Abhängigkeit des mittleren Zeitinkrements von der Temperatur. Die  $x$ -Achse stellt die inverse Temperatur dar. Das linke Bild zeigt die Ergebnisse der Messungen am System aus zwei runden Partikeln, und das rechte Bild präsentiert die Ergebnisse für den Zylinder. Beide Abbildungen sind einfachlogarithmisch aufgetragen.

trische Form der Oberfläche thermalisiert. Dabei werden die energetisch sehr ungünstigen scharfen Kanten und Ecken, die durch die Herstellungsart entstanden sind, abgebaut. Es können zeitweise viele Diffusionsprozesse entstehen, die für die gegebene Temperatur nicht charakteristisch sind. Aus diesem Grund wurden die ersten  $2.5 \cdot 10^6$  Schritte aus der Bestimmung des mittleren Zeitinkrements herausgenommen.

Abbildung 5.3 fasst die Ergebnisse der Messungen für beide Konfigurationstypen zusammen. Die Auftragung in beiden Abbildungen ist einfachlogarithmisch gewählt, weil eine exponentielle Abhängigkeit von  $\frac{1}{T}$  erwartet wird und in einer solchen Auftragung die Messpunkte auf einer Geraden liegen.

Die Abbildungen zeigen, dass die Zeitinkremente tatsächlich exponentiell von der inversen Temperatur abhängen. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, weil die Zeitinkremente durch eine exponentielle Verteilung beschrieben werden mit einem Mittelwert, der proportional zu der Gesamtrate ist:

$$\langle dt \rangle = \frac{1}{\sum_i \nu_i}. \quad (5.4)$$

Jede einzelne Rate hängt dabei durch einen Boltzmannfaktor von der Temperatur ab,  $\nu_i \propto e^{-E_a/k_B T}$ . Dieser Zusammenhang ist ein Grund für die Auftragung des Zeitinkrements als Funktion der inversen Temperatur. Sowohl für Zylinder als auch für runde Partikeln hat die Steigung der Kurven einen Wert sehr nah bei 2. Bei tiefen Temperaturen ist die Steigung etwas kleiner.

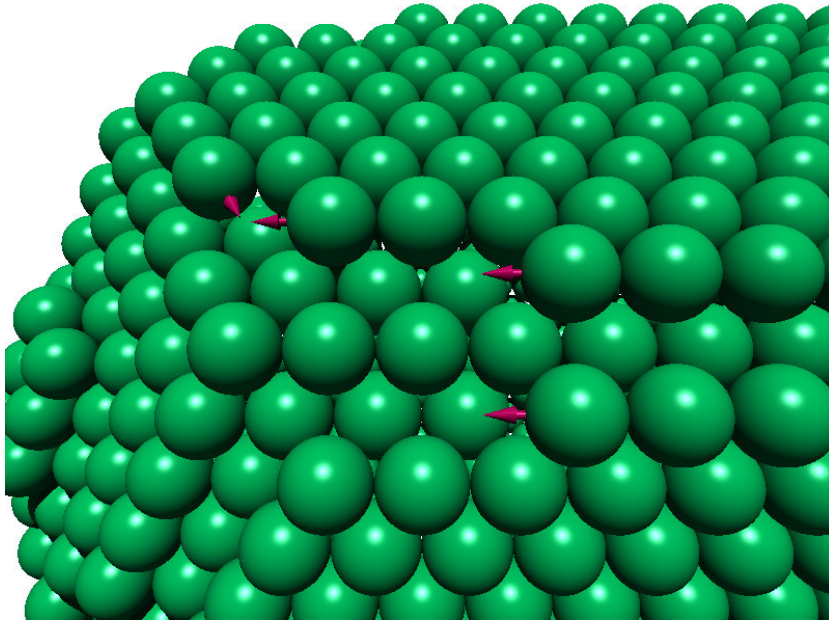


Abbildung 5.4: Illustration der Hüpfprozesse mit Aktivierungsenergie  $E_a \approx 2$ .

Die Gleichung (5.4) zeigt, dass das Zeitinkrement invers proportional zu der Gesamtrate ist. Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass nur die Raten mit dem größten Wert und damit mit der kleinsten Aktivierungsenergie signifikant zu der Zeitentwicklung beitragen. Alle anderen Prozesse mit kleineren Aktivierungsenergien tragen nur als Korrekturterme bei.

Die Tatsache, dass die Prozesse mit  $E_a \approx 2$  die Zeitinkremente bestimmen, deutet darauf hin, dass die Zeitentwicklung *nicht* durch die freien Adatome bestimmt wird. Diese haben nämlich die Aktivierungsenergie von  $E_a = \Delta E = 1$ . Die Dynamik der Diffusion kann folgendermaßen beschrieben werden: Die meiste Zeit enthält die Oberfläche keine Adatome. Die schnellsten Diffusionsprozesse haben dann die Aktivierungsenergie  $E_a = 2$  und das Zeitinkrement wird durch ihre Raten bestimmt. Sobald sich ein freies Adatom bildet, wird die Gesamtrate sehr groß, und jeder Hüpfprozess führt zu einem kleinen Zeitinkrement. Die Adatomdiffusion führt somit zu keiner signifikanten Änderung der Simulationszeit.

In der Abbildung 5.4 kann man graphisch die Diffusionsprozesse sehen, die die Aktivierungsenergie  $E_a \approx 2$  haben. Die Pfeile kennzeichnen dabei die Sprungrichtungen. Diese Prozesse wurden durch die direkte Analyse der Aktivierungsenergien während der Simulation bestimmt. Dabei wurden nur die Prozesse bestimmt, für die gilt  $1.7 \leq E_a \leq 2.3$ .

Wie man in der Abbildung sieht, werden durch die Diffusionsprozesse mit  $E_a \approx 2$  die Atome an den Facettenrändern zu den Stufenkanten gelöst. Dabei ändert sich die Koordinationszahl der Atome von 6 auf 5. Nachdem das Atom sich von der Facettenecke gelöst hat, kann er sich entlang der Stufenkante bewegen und eventuell auf die Facette springen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass sich das Atom wieder an die ursprüngliche Position begibt.

Die Erkenntnis, dass die Zeitentwicklung in unserer KMC-Simulation von den Diffusionsprozessen mit  $E_a \approx 2$  dominiert wird, ist wichtig für das Verständnis der Systemdynamik bei moderaten Temperaturen. Man kann die Entwicklung des Systems grob in vier Stadien unterteilen:

- Die ursprüngliche, energetisch ungünstige geometrische Form des Partikels besteht nur für kurze Zeit, wonach sich Facetten ausbilden.
- Ein stark facettiertes Partikel kann seine Form nur durch das Ablösen der Atome aus den Facettenecken verändern. Diese Atome spüren im Vergleich zu den anderen die kleinste Energiebarriere.
- Die gelösten Atome können auf die Facette gelangen und dort mit einem anderen Atom eine Insel nukleieren. Wenn die so entstandene Insel nicht zerfällt, wächst sie sehr schnell bis zum Rand der Facette, was man durch Sprünge im Gyrationradius erkennt.
- Nachdem das Partikel eine nahezu runde Form angenommen hat, gibt es keine signifikante Änderungen mehr, sondern nur thermische Fluktuationen.

Die exponentielle Abhängigkeit des Zeitinkrements von der Temperatur zeigt die Stärke der kinetischen Monte-Carlo-Methode im Vergleich zur Molekulardynamiksimulation. Während man in der MD-Simulation bei sinkender Temperatur immer mehr Integrationsschritte braucht, um eine erkennbare Zustandsänderung zu erzielen, wird bei KMC in jedem Schritt ein Diffusionsprozess ausgeführt. So kann man bei tiefen Temperaturen die simulierte Realzeit leicht in den Bereich von Sekunden bringen.

#### 5.3.4 Systemgrößenabhängigkeit des Zeitinkrements

Neben der Temperatur und der Simulationsgeschwindigkeit ist noch die Abhängigkeit des Zeitinkrements von der Systemgröße wichtig. Die Untersuchung der Skalierungseigenschaften wurde anhand eines Systems mit zwei sphärischen Partikeln bei  $T = 0.40$  durchgeführt. Die Systemgröße wurde

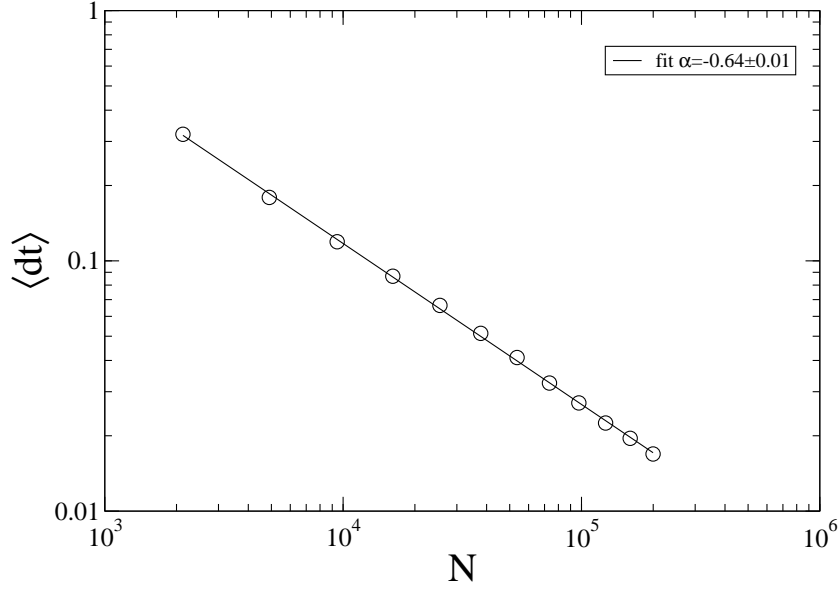


Abbildung 5.5: Abhängigkeit des mittleren Zeitinkrements von der Zahl der Atome im System. Die Auftragung ist doppellogarithmisch. Die durchgezogene Linie ist ein Potenzgesetz mit dem Exponenten  $\alpha = -0.64 \pm 0.1$ .

durch die Partikelradien  $R$  im Bereich von 6 bis 32 variiert. Der Wert der Versuchsfrequenz ist  $\nu_0 = 1$ .

In der doppellogarithmischen Auftragung in der Abbildung 5.5 erkennt man, dass das mittlere Zeitinkrement durch ein Potenzgesetz von der Systemgröße abhängt. Die Größe des Exponenten  $\alpha = -0.64$  ist sehr nah an dem Wert  $-\frac{2}{3}$ . Dieses Ergebnis ist die Folge der Beschränkung der erlaubten Prozesse auf die Oberflächendiffusion. Die Gesamtrate ist entscheidend für die Größe des mittleren Zeitinkrements. Mit wachsender Systemgröße steigt die Zahl der beweglichen Atome proportional zu der Oberfläche und damit folgt für die Gesamtrate

$$\nu_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{surf}}} r_i \propto N^{\frac{2}{3}}.$$

Das mittlere Zeitinkrement ist invers proportional zu der Gesamtrate, woraus sich folgende Abhängigkeit ergibt:

$$\langle \Delta t \rangle \propto N^{-\frac{2}{3}}. \quad (5.5)$$

Diese Abhängigkeit steht in keinem Widerspruch zu dem Befund des letzten Abschnitts, der besagt, dass nur eine bestimmte Gruppe von Prozessen für die



Skalierung der Simulationszeit verantwortlich ist. Die Zahl solcher Prozesse steigt offenbar linear mit der Größe der Oberfläche an.

## 5.4 Fazit

Die durchgeführte Analyse hat gezeigt, dass unsere KMC-Simulation sehr schnell ist. Die Zahl der Simulationsschritte pro Sekunde für die typischen Systeme aus  $N \approx 10000$  Atomen beträgt etwa 53000, und zwar unabhängig von der eingesetzten Temperatur. Diese Tatsache ist ein besonderer Vorteil gegenüber der Molekulardynamiksimulation, wo mit sinkender Temperatur die Zahl der Diffusionsprozesse exponentiell abnimmt.

Das Simulationsprogramm ist stark optimiert und zeigt gute Skalierungseigenschaften mit der Systemgröße: Unter Einsatz des Binärbaumes zum Verwalten der Ratenliste skaliert die Rechenzeit pro Simulationsschritt wie  $\log_2(N)$ . Die Vergrößerung des Systems führt zu der Verkleinerung des mittleren Zeitinkrements:  $\langle \Delta t \rangle \propto N^{-2/3}$ . Die simulierte Zeit pro aufgewandter Rechenzeit hängt somit folgendermaßen von der Zahl der Atome ab:

$$\frac{t_{\text{sim}}}{t_{\text{cpu}}} \propto \left( N^{\frac{2}{3}} \log_2(N) \right)^{-1}$$

Der Einfluss der Temperatur auf der Simulationszeit kann durch eine exponentielle Abhängigkeit beschrieben werden:

$$t_{\text{sim}} \propto e^{E_a/k_B T}.$$

Mit sinkender Temperatur werden die Zeitinkremente immer größer, was durch die Verlangsamung der Oberflächendiffusion verursacht wird. Die Aktivierungsenergie, die die Zeitentwicklung entscheidend beeinflusst, beträgt  $E_a \approx 2.0$ . Die Diffusionsprozesse, die dieser Energiebarriere entsprechen, sind in der Abbildung 5.4 graphisch dargestellt. Der Wert dieser Energiebarriere ist unabhängig von der eingesetzten Konfiguration für das Langzeitverhalten des Sinterns. Anscheinend haben diese Diffusionspfade die kleinste Aktivierungsenergie in den Fällen, wenn es keine freie Adatome auf der Oberfläche gibt.

Die Trennung der Zeitskalen zwischen der langsamen Diffusion und den schnellen Vibrationen der Atome erlaubt es, in der KMC-Simulation letztere zu vernachlässigen und die Dynamik des Sinterns nur auf die Hüpfprozesse zu reduzieren. Mit diesem Ansatz ist es möglich, sehr große Systeme auch bei tiefen Temperaturen in realistischer Zeit auf regulären Rechnern zu simulieren.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit befasst sich mit der 3D KMC-Simulation des Sinterns. Die Hauptaufgabe bestand darin, die Anwendbarkeit der KMC-Methode auf die Modellierung des Sinterns zu testen. Als Referenz wurden in dieser Arbeit nicht Experimente, sondern MD-Simulationen genommen.

Das Hauptproblem einer beliebigen KMC-Simulation sind die Energiebarrieren. In den meisten Fällen ist deren Bestimmung mit einem großen Aufwand verbunden. Deswegen weicht man auf einfache Modelle wie z.B. bond-counting aus. Unser Ansatz ist ähnlich, allerdings verwenden wir eine Formel, die sowohl den Start- als auch den Zielplatz des Diffusionspfades berücksichtigt:

$$E_a = \max(E_b^f - E_b^i, 0) + \Delta E.$$

Zur Optimierung des einzigen Energiemodellparameters  $\Delta E$  wurde eine Reihe möglicher Diffusionspfade untersucht und die entsprechenden Energiebarrieren bestimmt. Die Auswahl der Pfade ist dabei auf die Prozesse mit möglichst kleinen Aktivierungsenergien beschränkt worden, weil diese am häufigsten stattfinden und am meisten zur Änderung der Partikelform beitragen.

Die Analyse der für das Lennard-Jones Potential berechneten Pfade minimaler Energie hat gezeigt, dass die elastischen Beiträge zu der Bindungsenergie in den meisten Fällen vernachlässigt werden können. Dieses Ergebnis kann als eine Rechtfertigung unserer Annahme fester fcc-Atompositionen dienen. Die Berechnung des mittleren Wertes des Energieparameters  $\Delta E$  liefert den Wert  $\Delta E_{\text{all}} = 1.31$  für alle untersuchte Pfade und den Wert  $\Delta E_{\text{fast}} = 1.00$ , wenn man sich nur auf relativ kleine Barrieren beschränkt.

Ein weiteres Ergebnis der Untersuchung der statischen Energiebarrieren ist eine Erkenntnis über das Verbot mancher Diffusionspfade in unserer KMC-Simulation. Auf manchen Trajektorien bewegt sich das Adatom über Gitterpositionen, die einem Stapelfehler oder einer hcp-Bindungsstelle

entsprechen. Solche Plätze sind durch unsere Einschränkung auf die festen fcc-Gitterpositionen nicht erlaubt. Als Resultat ist die Diffusion über solche Pfade verboten. Dieses Verbot stellt ein großes Problem dar, weil manche wichtigen Prozesse über solche Trajektorien ausgeführt werden. Dazu zählen z.B. Wechsel von einer (111) auf die angrenzende (100) Facette, der den Adatomaustausch ermöglicht. Ein weiteres Beispiel ist das Hüpfen über den Rand einer Stufe auf der (111) Oberfläche. Leider ist dieses Problem relativ spät erkannt worden und konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht mehr behoben werden. Als eine mögliche Lösung wäre die Einführung von zusätzlichen Gitterstellen vorstellbar, was allerdings mit einem deutlichen technischen Aufwand verbunden ist.

Eine weitere wichtige Komponente der KMC-Simulation ist die Versuchsfrequenz. Die Untersuchung der Diffusion eines Traceratoms auf zwei hochsymmetrischen Oberflächen im Kapitel 3.2 hat gezeigt, dass die Versuchsfrequenz stark von der lokalen Umgebung des Atoms abhängt. Die ermittelten Werte betragen  $\nu_0^{100} = 3.39$  für die (100) und  $\nu_0^{111} = 0.71$  für die (111) Oberfläche. Die Notwendigkeit der Umrechnung von  $\nu_0^{111}$  zum Einsatz in unserer KMC-Simulation, die nur fcc-Atompositionen erlaubt, verstärkt die Diskrepanz noch mehr.

Die ersten Versuche der Kalibrierung durch den direkten Vergleich mit den MD-Simulationen haben gezeigt, dass die Sinterdynamik in unserer ursprünglichen KMC-Simulation nicht richtig wiedergegeben werden kann, unabhängig von den Werten der verwendeten Modellparameter. Erst durch die künstliche Verstärkung der Raten für Diffusionspfade über instabile Bindungsplätze wird eine Vergleichbarkeit mit den MD-Simulationen erreicht. Die genauere Analyse im Abschnitt 4.4.3 zeigte, dass nur eine spezielle Klasse von Raten verstärkt werden muss, um das gewünschte Verhalten zu erzielen. Durch diese Prozesse werden die Atome mit der ursprünglichen Koordinationszahl 6 zu einer instabilen Bindungsposition befördert.

Die Verstärkung der Raten kann entweder durch das Absenken der Aktivierungsenergie oder durch die Vergrößerung der Versuchsfrequenz erfolgen. Die zweite Methode bietet einen viel sanfteren Eingriff in die Dynamik des Modells und kann physikalisch besser begründet werden. Die optimale Werten dieser verstärkten Versuchsfrequenz und des Energieparameters  $\Delta E$  wurden im Abschnitt 4.4.4 durch den Vergleich des Sinterverhaltens in unserer KMC-Simulation mit der MD-Simulation anhand einer zylindrischen Konfiguration ermittelt. Sie betragen

$$\nu_0^{\text{inst}} = 18, \quad \Delta E = 1.0.$$

Die kalibrierte Simulation zeigt eine deutliche Übereinstimmung während der gesamten Sinterzeit für alle eingesetzten Temperaturen. Die entsprechen-

---

den Werte der „normalen“ Versuchsfrequenz für einen Zylinder mit  $L = 30$  und  $R = 5$  liegen im Bereich von  $\nu_0 \approx 25$  und zeigen eine schwache Temperaturabhängigkeit. Dabei wichen die KMC-Gyrationsradien im Schnitt nur um  $\Delta R_g \approx 0.25$  oder um 3.8% von dem Verlauf der MD ab. Eine weitere Simulation der zylindrischen Konfiguration mit kleinerem Radius und denselben Modellparametern ergibt auch eine sehr gute Übereinstimmung, allerdings mit anderen Werten der Versuchsfrequenz  $\nu_0$ , die auch eine stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen.

Meine Arbeit hat gezeigt, dass die Kalibrierung des KMC-Modells möglich ist, und dass das resultierende Verhalten sehr gut das „exakte“ MD-Verhalten wiedergibt. Die Schwäche des Modells ist die temperaturabhängige Versuchsfrequenz  $\nu_0$ , die sich auch mit der eingesetzten Konfiguration ändert. Damit lässt sich das quantitative Sinterverhalten nur bis auf einen Zeitskalierungsfaktor beschreiben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass unser Modell eine gute Alternative zu einer regulären MD-Simulation darstellt. Es liefert quantitativ dieselben Ergebnisse, ist dabei aber um mehrere Größenordnungen schneller. Als Beispiel dauerte eine MD-Simulation der zylindrischen Konfiguration mit  $L = 30$  und  $R = 5$  bei  $T = 0.40$  etwa 70 Stunden. Die analoge KMC-Simulation verbraucht auf demselben Rechner etwa 100 Sekunden. Damit ergibt sich ein geschätzter Beschleunigungsfaktor  $\approx 2500$ . Für tiefere Temperatur  $T = 0.30$  ist die KMC-Simulation sogar um Faktor 3600 schneller. Damit lässt unser Modell Simulationen des Sinterns von viel größeren Systemen auf viel längeren Zeitskalen als die Molekulardynamiksimulation zu.

Der nächste Schritt bei der Entwicklung des Modells ist die Kalibrierung der KMC-Simulation mit einem materialspezifischen Potential wie z.B. tight-binding second-moment (TBSM) [83]. Die ersten Arbeiten in diese Richtung sind bereits gemacht worden. Allerdings scheinen die elastischen Effekte eine viel größere Rolle bei der Berechnung der Bindungsenergien zu spielen, was die Kalibrierung etwas problematischer macht.

Eine wichtige Weiterentwicklung des Modells ist die Erweiterung auf mehrere nicht kohärente Partikel. In der Realität werden die sinternden Teilchen beim Auftreffen aufeinander nicht die perfekte Übereinstimmung der Kristallgitter haben. Um diesem Problem nachzugehen haben wir eine neuartige Hybridmethode entwickelt, die eine gegenseitige Verschiebung und Rotation der Partikel erlaubt. Dabei werden mehrere unabhängige fcc-Gitter mit den Partikeln besetzt und diese anschließend in Kontakt gebracht. Parallel mit dem Sinterprozess wird die Newton'sche Dynamik der Partikel als starre Körper simuliert, und zwar zeitsynchron mit der KMC-Simulation. Die resultierenden Orientierungen der Teilchen und der Korngrenzen zwischen ihnen

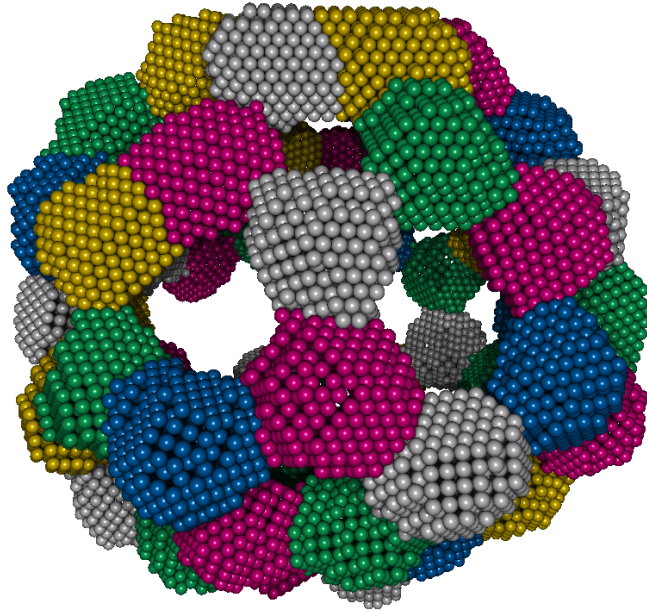


Abbildung 6.1: Snapshot aus der Simulation eines „Buckyballs“ bestehend aus 60 Nanopartikeln. Die einzelnen Farben kennzeichnen die Partikelzugehörigkeit der Atome.

kann mit Hilfe der coincidence site lattice (CSL) Theorie [84] charakterisiert werden [85].

Die maximale Zahl unterschiedlich orientierter Partikel, die bis jetzt simuliert wurde, ist 60. Diese Simulation, die als proof of concept dienen kann, wurde mit Teilchen mit Radien  $R = 5$  durchgeführt, die ursprünglich an den Positionen der Kohlenstoffatome in einem C60 Molekül angeordnet waren. Die Abbildung 6.1 zeigt die Partikelanordnung nach der Zeit  $t = 4.8 \cdot 10^{-9}$  in reduzierten Einheiten. Die Farben signalisieren dabei die Partikelzugehörigkeit der Atome.

Eine weitere Entwicklungsrichtung des Modells ist die Implementierung der Elektromigration von Inseln auf der Oberfläche und Löchern im Bulk des Kristalls durch geeignete Parametrisierung der Windkraft. Diese Aufgabe wird momentan in Rahmen einer Diplomarbeit gelöst.

# Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. D. E. Wolf, der mir eine Promotion unter hervorragenden Bedingungen ermöglicht hat. Seine Ideen und Vorschläge schaffen den positiven Rahmen, in dem diese Arbeit gelingen konnte.

Ein besonderer Dank gilt Martin Fendrich und Frank Westerhoff für die vielen Diskussionen und Anregungen, die bei der Entwicklung des Simulationsmodells entstanden sind.

Michael Klocke und Dr. Lothar Brendel möchte ich für viele Diskussionen über programmiertechnische und physikalische Fragen danken.

Für das Korrekturlesen und die daraus entstandenen Anregungen möchte ich Prof. Dr. D. E. Wolf, Martin Fendrich, Michael Klocke und Dominik Schwesig danken.

Unserer Arbeitsgruppe möchte ich für die freundschaftliche und angenehme Atmosphäre und viele physikalische und alltägliche Diskussionen danken.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich 445 „Nanopartikel aus der Gasphase. Entstehung, Struktur, Eigenschaften“ und das Graduiertenkolleg 1240 „Nanotronics—Photovoltaik und Optoelektronik aus Nanopartikeln“ danken.

Meine Eltern möchte ich besonders danken. Sie haben mein Interesse an Physik gefördert und mir das Physikstudium ermöglicht.

Zum Schluss bedanke ich mich ganz herzlich bei meiner Frau Olga. Sie hat auch in schweren Phasen dieser Arbeit zu mir gehalten und mich in allen Aspekten des Lebens unterstützt.





# Literaturverzeichnis

- [1] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons und B. Raguse, *Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies*, Chapman and Hall/CRC 2002.
- [2] G. Williams und G. S. V. Coles, *Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by a laser evaporation technique*, Journal of Materials Chemistry **8**, 1657–1664 (1998).
- [3] J. M. Smulko, J. Ederth, Y. Li, L. B. Kish, M. K. Kennedy und F. E. Kruis, *Gas sensing by thermoelectric voltage fluctuations in SnO<sub>2</sub> nanoparticle films*, Sensors and Actuators B: Chemical **106**, 708–712 (2005).
- [4] A. T. Bell, *The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis*, Science **299**, 1688–1691 (2003).
- [5] I. Brigger, C. Dubernet und P. Couvreur, *Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis*, Advanced Drug Delivery Reviews **54**, 631–651 (2002).
- [6] R. C. Ashoori, *Electrons in artificial atoms*, Nature **379**, 413–419 (1996).
- [7] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH 2004.
- [8] H. Nienhaus, V. Kravets, S. Koutouzov, C. Meier, A. Lorke, H. Wiggers, M. K. Kennedy und F. E. Kruis, *Quantum size effect of valence band plasmon energies in Si and SnO<sub>x</sub> nanoparticles*, J. Vac. Sci. Technol. B **24**, 3 (2006).
- [9] T. Tsuzuki und P. G. McCormick, *Mechanochemical synthesis of nanoparticles*, Journal of Materials Science **34**, 5143–5146 (2004).
- [10] B. J. Kellett und F. F. Lange, *Thermodynamics of Densification .1. Sintering of Simple Particle Arrays, Equilibrium-configurations, Pore Stability, and Shrinkage*, Journal of the American Ceramic Society **72**, 725–734 (1989).

- [11] F. F. Lange und B. J. Kellett, *Thermodynamics of Densification. 2. Grain-growth In Porous Compacts and Relation To Densification*, Journal of the American Ceramic Society **72**, 735–741 (1989).
- [12] S.-J. L. Kang, *Sintering*, Elsevier 2005.
- [13] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford Science Publications 1975.
- [14] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetische Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik **17**, 549–560 (1905).
- [15] M. Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Annalen der Physik **21**, 756–780 (1906).
- [16] S. Chandrasekhar, *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).
- [17] H. A. Kramers, *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*, Physica **7**, 284–304 (1940).
- [18] G. H. Vineyard, *Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 121–127 (1957).
- [19] P. Hänggi, P. Talkner und M. Borkovec, *Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers*, Rev. Mod. Phys. **62**, 251–341 (1990).
- [20] G. S. Fishman, *Monte Carlo Concepts, Algorithms, and Applications*, Springer-Verlag 1999.
- [21] K. Binder, *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Springer-Verlag 1991.
- [22] W. J. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale University 1902.
- [23] S. P. Meyn und R. L. Tweedie, *Markov Chains and Stochastic Stability*, Springer-Verlag 1993.
- [24] M. E. J. Newman und G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press 1999.
- [25] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag 1985.

- [26] M. J. Klein und P. H. E. Meijer, *Principle of Minimum Entropy Production*, Phys. Rev. **96**, 250–255 (1954).
- [27] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys. **21**, 1087–1092 (1953).
- [28] P. J. Feibelman, *Diffusion path for an Al adatom on Al(001)*, Phys. Rev. Lett. **65**, 729–732 (1990).
- [29] K. E. Sickafus und E. A. Kotomin, Red., *Radiation Effects in Solids*, Springer-Verlag 2005.
- [30] K. A. Fichthorn und W. H. Weinberg, *Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations*, J. Chem. Phys. **95**, 1090–1096 (1991).
- [31] J. Norris, *Markov Chains*, Cambridge University Press 1998.
- [32] R. D. Mountain und D. Thirumalai, *Quantative measure of efficiency of Monte Carlo simulations*, Physica A: Statistical and Theoretical Physics **210**, 453–460 (1994).
- [33] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, John Wiley & Sons, Inc. 1971.
- [34] A. B. Bortz, M. H. Kalos und J. L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, Journal of Computational Physics **17**, 10–18 (1975).
- [35] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, J. Chem. Phys. **31**, 459–466 (1959).
- [36] L. Verlet, *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. **159**, 98–103 (1967).
- [37] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. **76**, 637–649 (1982).
- [38] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press 2001.

- [39] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications 1987.
- [40] S. Toxvaerd, *Algorithms for canonical molecular dynamics simulations*, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics **72**, 159–168 (1991).
- [41] H. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys. **72**, 2384–2393 (1980).
- [42] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, J. Chem. Phys. **81**, 3684–3690 (1984).
- [43] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, J. Chem. Phys. **81**, 511–519 (1984).
- [44] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Phys. Rev. A **31**, 1695–1697 (1985).
- [45] W. G. Hoover, *Nosé–Hoover nonequilibrium dynamics and statistical mechanics*, Molecular Simulation **33**, 13–19 (2007).
- [46] B. Quentrec und C. Brot, *New method for searching for neighbors in molecular dynamics computations*, Journal of Computational Physics **13**, 430–432 (1973).
- [47] G. Boisvert und L. J. Lewis, *Self-diffusion on low-index metallic surfaces: Ag and Au (100) and (111)*, Phys. Rev. B **54**, 2880–2889 (1996).
- [48] P. Šmilauer und S. Harris, *Determination of step-edge barriers to interlayer transport from surface morphology during the initial stages of homoepitaxial growth*, Phys. Rev. B **51**, 14798–14801 (1995).
- [49] A. Chatterjee und D. Vlachos, *An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods*, Journal of Computer-Aided Materials Design **14**, 253–308 (2007).
- [50] F. Much, M. Ahr, M. Biehl und W. Kinzel, *Kinetic Monte Carlo simulations of dislocations in heteroepitaxial growth*, Europhysics Letters **56**, 791–796 (2001).
- [51] J. E. Lennard-Jones, *On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A **106**, 463–477 (1924).

- [52] J. A. White, *Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations*, J. Chem. Phys. **111**, 9352–9356 (1999).
- [53] C. P. Herrero, *Isotope effects in structural and thermodynamic properties of solid neon*, Phys. Rev. B **65**, 014112 (2001).
- [54] R. H. Wentorf, Jr., R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder und C. F. Curtiss, *Lennard-Jones and Devonshire Equation of State of Compressed Gases and Liquids*, J. Chem. Phys. **18**, 1484–1500 (1950).
- [55] S. Clarke, M. R. Wilby und D. D. Vvedensky, *Theory of homoepitaxy on Si(001): I. Kinetics during growth*, Surface Science **255**, 91–110 (1991).
- [56] S. Clarke und D. D. Vvedensky, *Origin of Reflection High-Energy Electron-Diffraction Intensity Oscillations during Molecular-Beam Epitaxy: A Computational Modeling Approach*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2235–2238 (1987).
- [57] M. A. Gibson und J. Bruck, *Efficient Exact Stochastic Simulation of Chemical Systems with Many Species and Many Channels*, The Journal of Physical Chemistry A **104**, 1876–1889 (2000).
- [58] T. P. Schulze, *Kinetic Monte Carlo simulations with minimal searching*, Phys. Rev. E **65**, 036704 (2002).
- [59] P. A. Maksym, *Fast Monte Carlo simulation of MBE growth*, Semiconductor Science and Technology **3**, 594–596 (1988).
- [60] A. D. McNaught und A. Wilkinson, Red., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.*, Blackwell Scientific Publications 1997.
- [61] W. Kohn, *Statistik. Datenanalyse und Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Springer-Verlag 2004.
- [62] M. Schroeder, *Diffusion und Wachstum auf Kristalloberflächen*, Dissertation, Gerhard-Mercator Universität 1997.
- [63] H. Spjut und D. A. Faux, *Computer simulation of strain-induced diffusion enhancement of Si adatoms on the Si(001) surface*, Surface Science **306**, 233–239 (1994).
- [64] H. B. Curry, *The method of steepest descent for non-linear minimization problems.*, Q. Appl. Math. **2**, 258–261 (1944).

- [65] M. R. Hestenes und E. Stiefel, *Methods of Conjugate Gradients For Solving Linear Systems*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **49**, 409–436 (1952).
- [66] R. Fletcher und C. M. Reeves, *Function minimization by conjugate gradients*, The Computer Journal **7**, 149–154 (1964).
- [67] G. Ehrlich und F. G. Hudda, *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*, J. Chem. Phys. **44**, 1039–1049 (1966).
- [68] R. L. Schwoebel und E. J. Shipsey, *Step Motion on Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **37**, 3682–3686 (1966).
- [69] N. Combe, P. Jensen und A. Pimpinelli, *Changing Shapes in the Nano-world*, Phys. Rev. Lett. **85**, 110–113 (2000).
- [70] F. Westerhoff, R. Zinetullin und D. E. Wolf, *Kinetic Monte-Carlo simulations of sintering*, in *Powders and Grains*, herausgegeben von R. Garcia-Rojo, H. Herrmann und S. McNamara, S. 641–645 2005.
- [71] S. Plimpton, *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*, J. Comput. Phys. **117**, 1–19 (1995).
- [72] C. Ratsch und M. Scheffler, *Density-functional theory calculations of hopping rates of surface diffusion*, Phys. Rev. B **58**, 13163 (1998).
- [73] W. Meyer und H. Neldel, Z. Techn. Phys. **12**, 588 (1937).
- [74] A. Yelon und B. Movaghar, *Microscopic explanation of the compensation (Meyer-Neldel) rule*, Phys. Rev. Lett. **65**, 618–620 (1990).
- [75] A. Schindler, *Theoretical aspects of growth on one- and two-dimensional strained crystal surfaces*, Dissertation, Universität Duisburg 1999.
- [76] M. R. Armstrong, K. Boyden, N. D. Browning, G. H. Campbell, J. D. Colvin, W. J. DeHope, A. M. Frank, D. J. Gibson, F. Hartemann, J. S. Kim, W. E. King, T. B. LaGrange, B. J. Pyke, B. W. Reed, R. M. Shuttleworth, B. C. Stuart und B. R. Torralva, *Practical considerations for high spatial and temporal resolution dynamic transmission electron microscopy*, Ultramicroscopy **107**, 356–367 (2007).
- [77] E. A. Mastny und J. J. de Pablo, *Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential*, J. Chem. Phys. **127**, 104504–8 (2007).

- [78] P. Buffat und J.-P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A **13**, 2287–2298 (1976).
- [79] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile und W. A. Jesser, *Small particle melting of pure metals*, Thin Solid Films **144**, 297–308 (1986).
- [80] W. Koch und S. K. Friedlander, *The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol*, Journal of Colloid and Interface Science **140**, 419–427 (1990).
- [81] D. Faken und H. Jónsson, *Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics*, Computational Materials Science **2**, 279–286 (1994).
- [82] J. D. Honeycutt und H. C. Andersen, *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, The Journal of Physical Chemistry **91**, 4950–4963 (1987).
- [83] F. Cleri und V. Rosato, *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, Phys. Rev. B **48**, 22–33 (1993).
- [84] R. W. Balluffi, A. Brokman und A. H. King, *CSL/DSC lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects*, Acta metallurgica **30**, 1453–1470 (1982).
- [85] R. Theissmann, M. Fendrich, R. Zinetullin, G. Guenther, G. Schierning und D. E. Wolf, *Crystallographic reorientation and nanoparticle coalescence*, Phys. Rev. B **78**, 205413 (2008).





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name:	Ruslan Zinetullin
Geburtsdatum	23.05.1979
Geburtsort	Uljanowsk, Russland
Familienstand	verheiratet

## Schulbildung

1986 – 1996	Munizipale allgemeinbildende Mittelschule Nr. 25, Uljanowsk, Russland Abschluss Abitur
-------------	--

## Hochschulstudium

1996 – 1999	Physikstudium an der Uljanowsker Staatlicher Universität Abschluss Vordiplom
1999 – 2003 September 2003	Physikstudium an der Gerhard-Mercator-Universität Abschluss des Studiums als Diplom-Physiker Thema der Arbeit: <i>Zur Interdiffusion bei Heteroepitaktischem Schichtwachstum</i>
seit März 2004	Promotionsstudium Physik an der Universität Duisburg-Essen

## Aufenthalte an anderen wissenschaftlichen Instituten

Aug. 2000 – Okt. 2000	John-von-Neumann-Institut, Jülich
-----------------------	-----------------------------------

## Beschäftigungsverhältnisse

1999 – 2003	Studentische Hilfskraft bei Prof. Dr. D. E. Wolf
Seit März 2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Computational Physics



# Veröffentlichungen

## Publikationen

- *Kinetic Monte-Carlo simulations of sintering*, F. Westerhoff, R. Zinetullin and D. E. Wolf, Powders and Grains (R. Garcia-Rojó, H. J. Herrmann, and S. McNamara, eds.), 2005, pp. 641–645.
- *Crystallographic reorientation and nanoparticle coalescence*, R. Theissmann, M. Fendrich, R. Zinetullin, G. Guenther, G. Schierning and D. E. Wolf, Phys. Rev. B, **78**, 205413 (Nov. 2008)

## Vorträge und Poster Präsentationen

- *Interdiffusionsmodelle für heteroepitaktisches Wachstum*, R. Zinetullin, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, März 2003 (Poster).
- *KMC- und MD-Simulationen zum thermischen Sintern*, R. Zinetullin, F. Westerhoff, SFB 445 Workshop, Riezlern, Österreich, Oktober 2005.
- *Interfacial mixing during heterolayer growth. Thermal sintering of nanoparticle aggregates*, R. Zinetullin, INTAS Workshop, Nizhny Novgorod, Russland, März 2006.
- *KMC simulations of thermally sintering nano-clusters in 3D*, R. Zinetullin, M. Fendrich, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, März 2006 (Poster).
- *KMC Simulations of Sintering of nano-clusters including grain boundaries in 3D*, R. Zinetullin, M. Fendrich, SFB 445 Workshop, Riezlern, Österreich, Juli 2007.
- *Computersimulation von Morphologie- und Texturänderungen*, M. Fendrich, R. Zinetullin, D. E. Wolf, Gründungsveranstaltung CENIDE, Duisburg, Deutschland, September 2007 (Poster).